nd 138 Oktober 1954 Heft 3

KOLLOID ZEITSCHRIFT

EITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
gan für das Gesamtgebiet der wissenschaftlichen und technischen Kolloidchemie und Kolloidphysik
und für die Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

zur Zeit vereinigt mit den
KOLLOID-BEIHEFTEN

UNIVERSITY OF HAWAII
LIBRARY
DEC 14 '54

Herausgegeben von
F. HORST MÜLLER
MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF
FRANKFURT/MAIN
Patentteil: J. REITSTÖTTER, München

INHALT

us dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin
autsch, W. und Mitarbeiter, Über Katalysatoren- und Fermentmodelle (1) (mit 20 Abb.) 129

us dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln
Vintgen, R. und K. Neveling, Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation [V. Teilchenzahl in Styrol-Natriumoleat-Latices bei hoher Konzentration des Emulgators, in Styrol-Nekal- und in Styrol-Natriumlaurat-Latices] 142

Aus den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG., Forschung Abt. V — Oberbruch
Schurz, J., Die Strukturviskosität von Viskose (mit 7 Abb.) 149

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof
Kästner, S. und K. Altenburg, Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen (mit 12 Abb.) 155

Lehrstuhl für Mechanik, Techn. Hochschule, Aachen
Schultz-Grunow, F., Exakte Viskosimetrie und Modelltheorie für die Rheologie (mit 21 Abb.) 167

From the Chemical Examiner's Research Laboratory, Agre (India)
Tewari, S. N., Analysis of Inorganic Compounds by Paper Chromatography [Part I. The separation and detection of Copper, Nickel and Cobalt] 178

Wissenschaftliche Kurzberichte

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheimbolanden (Prof. Dr. K. L. Wolf)
Wolff, R., Über die Grenz- und Oberflächenspannung homologer Amine 181

Patentbericht

Waeser, B. (Elmshorn b. Hamburg), Agglomerieren und Brikettieren (Tablettieren) . 183

Bücherbesprechungen 186

Referate 187

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14.
Berichte, Sammelreferate an:
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten. 75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken.
Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlags nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint in Heften oder Doppelheften zu 4 bzw. 8 Druckbogen, 3 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 5 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35,** Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West,** Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 75036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Verlag Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Süddeutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT
zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften
Band 138 Oktober 1954 Heft 3

Aus dem Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin

Über Katalysatoren- und Fermentmodelle (1)

Von W. Lautsch, W. Broser, W. Bandel, W. Biedermann, W. Gehrmann, E. Schröder, H. Gnichtel, I. Zehmisch, G. Kurth, R. Krüger und H.-J. Kraege

Mit 20 Abbildungen

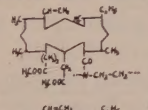
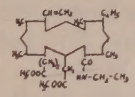
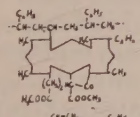
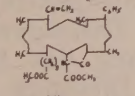
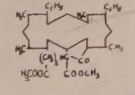
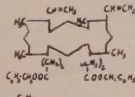
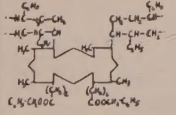
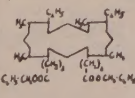
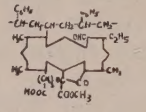
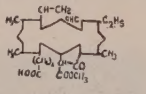
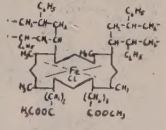
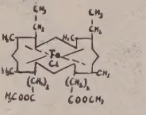
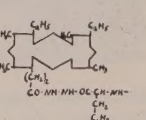
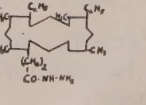
(Eingangen am 5. August 1954)

Vor etwa 30 Jahren hat O. Warburg (2) die Wirkung des Fermenteisens bei der Zellatmung entdeckt, sie in Modellversuchen erhärtet (3) und dabei die prosthetischen Gruppen als Träger der Zwischenstoffkatalyse erkannt. Diese Entdeckungen haben letzten Endes die Vorstellungen über den Aufbau der Enzyme, nämlich Fixierung der prosthetischen Gruppe an einen hochmolekularen, kolloiden Träger, die in der allgemeinsten Form von R. Willstätter (4) 1922 mit seiner sogenannten Träger-Theorie ausgesprochen wurden, ausgelöst; bewiesen wurden sie von H. Theorell (5) im Warburgschen Laboratorium durch Resynthese des gelben Fermentes aus Farbstoff und Eiweißkomponente.

Wir haben uns zur Aufgabe gestellt, die Willstättersche Trägertheorie in ihrer allgemeinsten Form von der synthetischen Seite her zu prüfen (6), sind uns freilich bewußt, daß solchen Untersuchungen durch den jeweiligen Stand der Eiweißforschung ihre natürlichen Grenzen gezogen sind.

Tabelle 1

Absorptionsmaxima einiger Fermentmodelle und ihrer prosthetischen Gruppen

Modell	Konstitution	Absorptions-Maximum
Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-polyäthylenimid		644
Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-äthylamid		632
Methyl-phäophorbid a-polystyrol		658
Methyl-phäophorbid a		667
Mesomethyl-phäophorbid a		656
Protoporphyrin-IX-dibenzylester		636
Protoporphyrin-IX-dibenzylester-polystyrol		627
Mesoporphyrin-IX-dibenzylester		625
Phäophorbid b-polystyrol		662
Phäophorbid b		655
Mesohämin-IX-dimethylester-polystyrol-hämochromogen		550
Mesohämin-IX-dimethylester-hämochromogen		548
Pyrroporphyrin-XV-hydrazid-poly-phenylalanine		627 (L-Phe) 626 (D Phe) 632 (D,L'')
Pyrroporphyrin-XV-hydrazid		622

Wir haben, wie man Tabelle 1 entnimmt, Fermentmodelle (7) entweder durch Einführung von Wirkungsgruppen in bereits hochmolekulare Verbindungen (8), wie am Beispiel des Chlorin-e_6-dimethylester-6-säurepolyäthylenimid gezeigt wurde, aufgebaut oder sie durch Copolymerisation (9) gewonnen (Copolymere aus vinylsubstituierten Derivaten des Blut- und Blattfarbstoffes mit Styrol) oder sie durch Einbeziehung der prosthetischen Gruppe in den Polykondensationsvorgang (10) von N-Carboxyanhydriden natürlicher Aminosäuren erhalten (Beispiel: Pyrroporphyrin-XV-substituierte D-, L- und DL-Polyphenylalanine).

Beim Vergleich der Absorptionsmaxima der Rotbanden wurde in vielen Fällen eine geringe, aber deutliche Rotverschiebung (bis zu 12 mμ, Tab. 1) gegenüber dem Spektrum der vergleichbaren monomolekular dispers gelösten Verbindung festgestellt. Solche Verschiebungen der Spektren prosthetischer Gruppen bei Fixierung an hochmolekulare Träger sind aus der Fermentchemie durch Untersuchungen von O. Warburg (11), sowie in Gestalt vieler Symplexe von Farbstoffen mit Eiweißstoffen durch R. Kuhn (12) bekannt geworden.

Von den in der Tab. 1 erwähnten Fermentmodellen gestatten die Copolymeren aus Derivaten des Blut- und Blattfarbstoffes mit Styrol am zwanglosesten eine Aussage über die vermutliche räumliche Anordnung der Wirkungsgruppe innerhalb der Polystyrolkette:

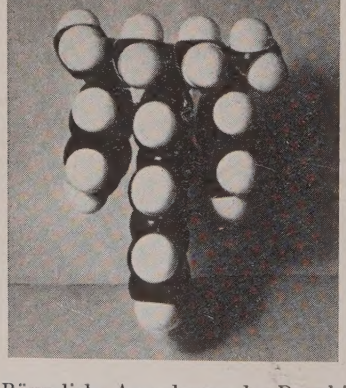
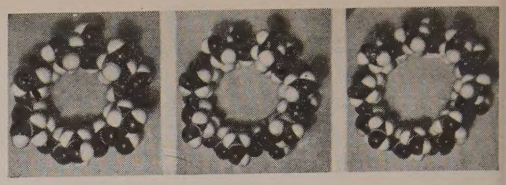


Abb. 1. Räumliche Anordnung des Porphin- bzw. Phorbinringes zwischen den benachbarten Benzolringen im Mischpolymerisat

Der Porphin- bzw. Phorbin-Ring wird von den benachbarten Benzolringen „eingeschlossen".



α-Dextrin (Cyclohexaglucan α-1,4) Ringdurchm. 6 Å | β-Dextrin (Cycloheptaglucan α-1,4) Ringdurchm. 7,5 Å | γ-Dextrin (Cyclooktaglucan α-1,4) Ringdurchm. 9-10

Abb. 2 (nach K. Freudenberg)

Einschlußverbindungen und makromolekulare Verbindungen mit Einschlußbezirken

Die beobachteten spektralen Effekte wie auch die Veränderung der Säuredissoziationskonstanten (8) des einfach positiv geladenen Kations des Chlorin-e_6-dimethylester-6-säurepolyäthylenimids mit dem vergleichbaren monomolekularen Äthylamid (Chlorin-e_6-dimethylester-6-säureäthylamid) richteten unsere Aufmerksamkeit auf ganz ähnliche Erscheinungen, wie sie an Einschlußverbindungen, die die von K. Freudenberg (13) aufgeklärten kristallisierten Cyclodextrine nach K. Freudenberg und F. Cramer (14) u. a. mit organischen Farbstoffen liefern, beobachtet wurden, sowie auf die ebenfalls recht häufig gefundene Verschiebung der Bandenmaxima von Farbstoffen in Lösungen makromolekularer Stoffe (15). Wir haben uns deshalb gefragt, ob in Lösung Einschlußverbindungen existieren und ob die bei unseren Fermentmodellen, wie auch an makromolekularen Stoffen bisweilen beobachteten optischen Erscheinungen etwa auf die Ausbildung von Einschlußbezirken zurückzuführen sind (6).

Die Frage nach der Existenz von Einschlußverbindungen im gelösten Zustand läßt sich am einfachsten durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes beantworten. Absorptionsspektrophotometrisch lassen sich die Gleichgewichtskonstanten durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf den Bildungs- bzw. Dissoziationsvorgang der Einschlußverbindung bestimmen.

$$DX \rightleftharpoons D + X$$

$$\frac{[X][D]}{[DX]} = K_F$$

$$E = [E_X] + [E_{DX}]$$

wenn $\varepsilon' = \varepsilon d$,
erhält man:

$$E = [X]\varepsilon'_X + [DX]\varepsilon'_{DX}$$

da: $[X] + [DX] = c_X$
erhält man:

D = Cyclodextrin
X = Gastmolekül
DX = Einschlußverbindung
E = Gesamtextinktion
E_X und E_{DX} = Extinktion des Gastmoleküls frei und im Einschluß
ε = molarer Extinktionskoeffizient
d = Schichtdicke
c_X = Gesamtkonzentration des Gastmoleküls

$$\frac{E - c_X \cdot \varepsilon'_{DX}}{c_X \varepsilon'_X - E} = \frac{E - E_{DX}}{E_X - E} = \frac{K_F}{[D]}$$

Durch eine entsprechende Beziehung kann man auch auf optischem Wege die Säuredissoziationskonstanten für die verschieden geladenen Farbstoffkationen ermitteln (Tab. 2).

Tabelle 2 beinhaltet die Ergebnisse dieser Untersuchungen: die durch Einschließung beobachtete Verschiebung der Absorptionsmaxima, die absorptionsphotometrisch ermittelten Gleichgewichtskonstanten und die aus ihr errechenbaren Reaktionsarbeiten, sowie die Veränderung der Säuredissoziationskonstanten der Farbstoffe als Folge der Einschließung. Es wird auf entsprechende Erscheinungen bei unseren Fermentmodellen hingewiesen (vgl. das Chlorin-e_6-substituierte Polyäthylenimid mit dem monomolekularen Amid).

Auf die Tatsache, daß einige unserer Fermentmodelle, wie auch insbesondere natürliche Eiweißkörper, z. B. Serumalbumine und -globuline, offensichtlich Einschlußbezirke besitzen, weist bereits die von J. M. Klotz (16) beobachtete Verschiebung des Bandenmaximums hin, die die alkalische Form des Methylorange in Gegenwart von Rinderserumalbumin (Kurve I, vgl. Abb. 3) erleidet, dessen Maximum nahezu mit dem Maximum in Gegenwart von β-Dextrin (Kurve III) zusammenfällt. Unterstrichen wird die Annahme von Einschlußbezirken in den genannten Eiweißkörpern durch das Studium der Einschlußgleichgewichte von Serumalbumin (Rind) bzw. α- oder β-Cyclodextrin mit Farbstoffen (Methylorange (6, 9), Tetrachlorsalizil (17)) (Abb. 4).

Es ergeben sich auffallende Ähnlichkeiten beim Vergleich der Kurven II und I: Das Cyclodextrin (vgl. Kurven III und IV in Abb. 4) liefert ein einfaches Gleichgewicht nach der Bildungs- bzw. Dissoziationsgleichung $D + X \rightleftharpoons DX$, während der Kurvenverlauf für das Albumin (I)

Tabelle 2

Absorptionsmaxima, Gleichgewichts- und Säuredissoziationskonstanten sowie Reaktionsarbeiten einiger Einschlußsysteme

	Absorptions-Maximum ($m\mu$)	p_K-Werte der Einschluß-Gleichgewichte $\frac{[\text{Farbstoff}]\,[\text{Dextrin}]}{[\text{Farbst.-Dextr.-Einschl.}]}$	Reaktionsarbeiten $\Delta G°$ (kcal/Mol) der Einschlußreaktionen	p_K-Wert der Säuredissoziationskonstanten der Farbstoffe und ihrer Einschlußverbindungen
Kristallviolett[1] (+)	590	—	—	
Kristallviolett-β-Dextrin	600	3,85	5,16	
Wasserblau[1] (+)	598	—	—	5,10
Wasserblau-β-Dextrin	608	3,45	4,62	4,10
Methylorange	506	—	—	
Methylorange-β-Dextrin	508	3,60	4,80	
Methylorange-α-Dextrin	507	3,95	5,25	
Fuchsin[1] (+)	543	—	—	7,60
Fuchsin[1] (+)-β-Dextrin	548	2,90	3,89	7,12
Tetrachlorsalizil, $p_H = 9$	410			
Tetrachlorsalizil-α-Dextrin, $p_H = 9$	396			
Tetrachlorsalizil-Rinderserumalbumin, $p_H = 9$	406			
Tetrachlorsalizil-Rinderglobin, $p_H = 9$	420			
Dibromsalizil, $p_H = 10$	402			
Dibromsalizil-α-Dextrin, $p_H = 10$	390			
Dibromsalizil-β-Dextrin, $p_H = 10$	390			
Dibromsalizil-Rinderserumalbumin, $p_H = 10$	402			
Dibromsalizil-Rinderglobin, $p_H = 10$	422			
Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure polyäthylenimid	644			3,75
Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure äthylamid	632			2,70

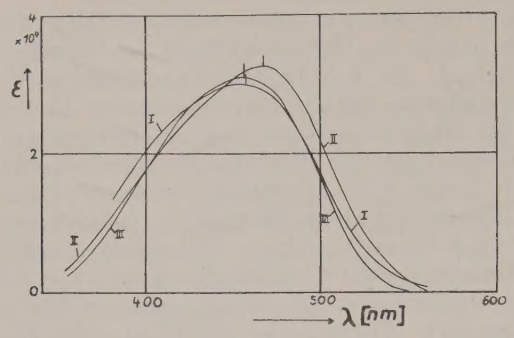


Abb. 3

Spektren von
I. Rinderserumalbumin-Methylorange $c_F = 10^{-5}$; $p = 0{,}2\%$; $p_H = 7{,}08$
II. Methylorange $c_F = 10^{-5}$; $c_D = 0{,}004$; $p_H = 6{,}08$
III. β-Dextrin-Methylorange $c_F = 10^{-5}$; $c_D = 0{,}004$; $p_H = 6{,}08$

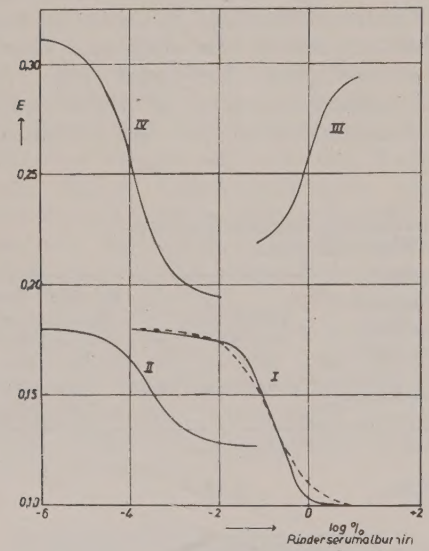


Abb. 4

I. Methylorange-Rinderserumalbumin 20,0° C; $p_H = 7{,}08$; 508 mμ; $c_F = 10^{-5}$
II. Methylorange-β-Dextrin 20,0° C; $p_H = 6{,}08$; 508 mμ; $c_F = 10^{-5}$
III. Tetrachlor-salizil-Rinderserumalbumin $p_H = 9$; $\lambda = 436{,}3$ mμ; $c_F = 3{,}39 \times 10^{-5}$
IV. Tetrachlor-salizil-α-Dextrin $p_H = 9$; $\lambda = 425{,}6$ mμ; $c_F = 3{,}25 \times 10^{-5}$

zeigt, daß ein einfaches Gleichgewicht nicht vorliegt (Abweichung der gestrichelten, berechneten Kurve von der ausgezogenen, durch Verbindung der Meßpunkte erhaltenen). Ähnliches gilt für die von R. Kuhn (18) studierten Systeme Tetrachlorsalizil bzw. Dibromsalizil/Serumalbumin bzw. Serumglobulin, deren Farbstoffkomponenten sich durch hohe bakteriostatische Wirksamkeiten in vitro auszeichnen, aber durch Serum enthemmt werden („Serumeffekt"). Es handelt sich sehr wahrscheinlich um Einschlußsysteme (vgl. Kurven III und IV in Abb. 4), jedoch liegen einfache Gleichgewichte nicht vor, wie ein Vergleich mit der Einschlußverbindung des Tetrachlorsalizils/α-Dextrin zeigt (Abb. 5).

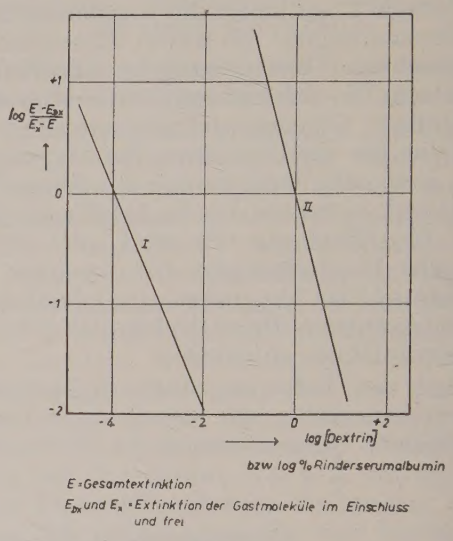


Abb. 5

Einschlußgleichgewichte
I. Tetrachlorsalizil-α-Dextrin; $c = 3{,}25 \cdot 10^{-5}$; $\lambda = 425{,}6$ mμ Tetrachl.
II. Tetrachlorsalizil-Rinderserumalbumin; $c = 3{,}39 \cdot 10^{-5}$; $\lambda = 436{,}3$ mμ Tetrachl. Glycocoll NaOH-Puffer $p_H = 9$

Nur die Neigung der Kurve I für das α-Dextrin weist auf eine Verbindung (*DX* hin (Neigung 1). Die Neigung der Gerade für das Einschlußsystem Tetrachlorsalizil Rinderserumalbumin ist steiler (Kurve II). Es liegt demnach im letzteren Falle ein echte Molekülverbindung nicht vor. Die trifft jedoch zu für das von R. Kuhn untersuchte System Globin/Tetrachlorsalizil. Von 1 Molekül Globin werden 2 Moleküle Tetrachlorsalizil gebunden.

Hier erwies es sich als unmöglich, das Gleichgewicht zu messen, es liegt gänzlich auf Seiten des Symplexes.

Die künftigen Untersuchungen werden sich insbesondere der Frage zuzuwenden haben, ob synthetische und insbesondere natürlich vorkommende, biologisch wirksame Cyclopeptide (19, 20, 21, 22, 23) zur Bildung von Einschlußverbindungen befähigt sind.

Mit dem Studium dieser Frage sind wir z. Zt. beschäftigt.

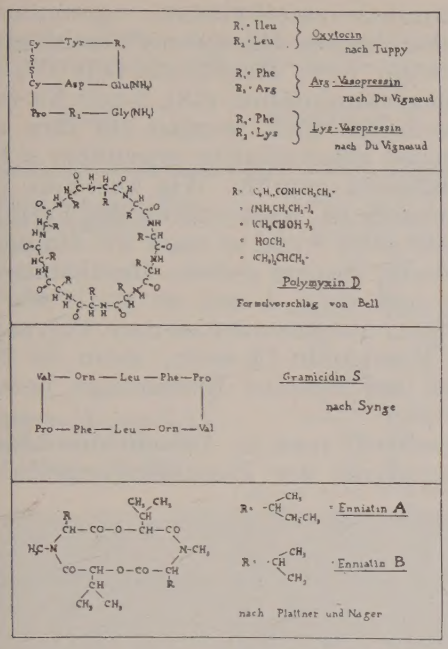


Abb. 6. Einige biologisch wirksame Cyclopeptide

Polypeptide mit prosthetischen Gruppen aus der Hämin- und Chlorophyllreihe.

Nachdem L. Pauling und Mitarbeiter gezeigt haben, daß der α-Form synthetischer Polypeptide, z. B. den γ-Methyl- und γ-Benzylestern der Polyglutaminsäure (24) und vermutlich auch ihren Copolymeren ein ganz ähnlicher mikromorphologischer Aufbau zukommt, wie er von den Autoren für die Struktur der fibrillären und globulären Eiweißkörper (25) gefordert wird, nämlich eine spiralige Anordnung der Peptidkette mit 3,60 bzw 3,67 Aminosäureresten pro Windung, haben im Rahmen unserer Arbeiten über Fermentmodelle wirkungsgruppensubstituierte Polypeptide als Oxydase- und Cytochrom-Modelle insbesondere auf der Basis von Glutaminsäure und deren Copolymeren wegen ihrer löslichmachenden Eigenschaften unser besonderes Interesse beansprucht.

Zum Aufbau von mit Wirkungsgruppen substituierten Polypeptiden hat sich die Azid- bzw. Initiator-Methode bewährt (6).

Porphyrinazide liefern bei der Umsetzung mit Aminosäureestern unter Abspaltung von N_3H das erwartete Peptid (26), ein Befund, der auch zur Annahme einer peptidartigen Verknüpfung des Farbstoffes mit dem Polypeptid berechtigt.

Nach der Initiator-Methode (6) (27) wird die Polykondensation der N-Carbon-

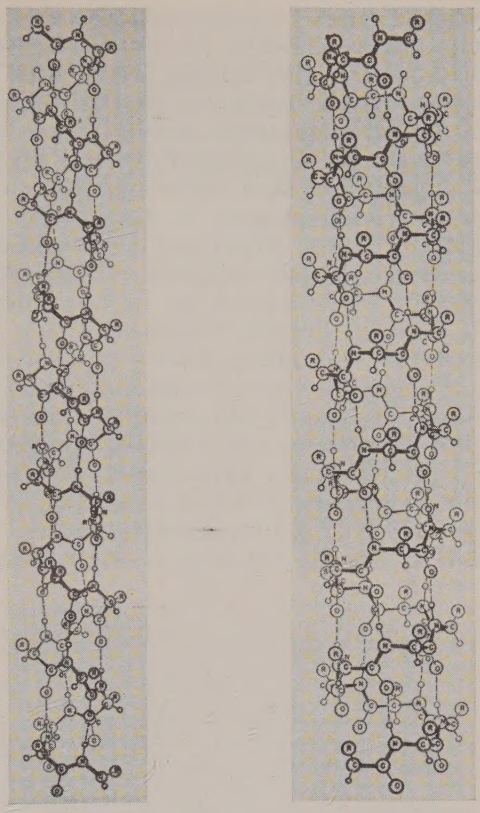


Abb. 7

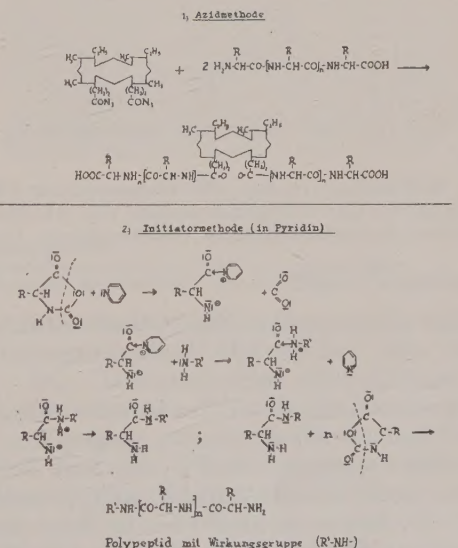


Abb. 8. Aufbau von mit Wirkungsgruppen substituierten Polypeptiden nach der Azid- und Initiatormethode

säureanhydride durch Zusatz der in Betracht kommenden Porphyrinhydrazide (auch Säureamide) angestoßen (Molverhältnis etwa 1 : 100 bis 1 : 1000, je nach beabsichtigtem Gehalt an prosthetischen

Gruppen; auch Löslichkeitsfragen sind bisweilen entscheidend). Im Falle des Mesoporphyrin-IX-dihydrazids wirkt dies als bifunktioneller Initiator. In Pyridin wird die Polykondensation sowohl durch das Lösungsmittel wie auch durch das Hydrazid angestoßen: Man beobachtet jedoch bei der Polykondensation in Gegenwart des Farbstoffes eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten. Eindeutiger verläuft die Reaktion in Lösungsmitteln wie Dioxan, Benzol, Nitrobenzol usw.: In sorgfältig von allen, aktive Wasserstoffatome enthaltenden Verunreinigungen befreiten Lösungsmitteln erfolgt in Abwesenheit des Initiators keine Polykondensation, in Gegenwart des zugesetzten Hydrazids läuft jedoch die Polykondensation — erkennbar an der CO_2-Entwicklung —, wie Abb. 9 zeigt (für Dioxan), rasch ab (28).

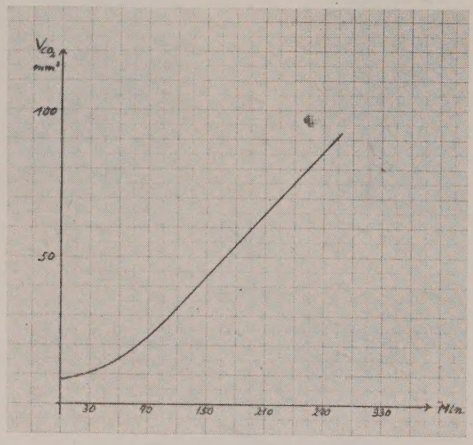


Abb. 9. Initiatorwirkung des Mesoporphyrin-IX-dihydrazid bei der Polykondensation von DL-Phenylalin-N-carbonsäureanhydrid (Molverhältnis 1:500)

Oxydase-Modelle

Die oxydatischen Eigenschaften einiger nach der Initiator-Methode hergestellter Fermentmodelle zeigt Tab. 3.

Die im Hinblick auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung gegenüber *L*-Glutathion geprüften *DL*-, *D*- und *L*-Formen der Mesohämin-IX-polyphenylalanine (6) unterscheiden sich in ihrer katalytischen Wirksamkeit, insbesondere beschleunigen die optischen Antipoden die Sauerstoffübertragung wesentlich stärker als die *DL*-Form. Sie unterscheiden sich jedoch auch untereinander.

Die in Gegenwart von Mesoporphyrin-IX-hydrazid als Initiator durch Copolymerisation der N-Carboxyanhydrid-Paare DL-Phenylalanin bzw. DL-Isoleucin/DL-Glutaminsäuremethylester gewonnenen Mesohämin-poly-DL-(phenylalanin-glutaminsäure) bzw. Mesohämin-poly-DL-(isoleucin-glutaminsäure) (28), deren Na-Salze wasserlöslich sind, wurden auf ihre oxydatischen Eigenschaften gegenüber p-Phenylendiamin geprüft. Wie aus Tab. 3 zu entnehmen ist, katalysieren die Fermentmodelle etwa 8 mal so stark wie der monomolekular dispers gelöste Mesohämin-IX-ester und etwa 4 mal so stark wie die Mischung aus unsubstituiertem Polypeptid und Mesohämin-IX-ester, wenn in allen Fällen auf dieselbe Eisenmenge bezogen wird (5γ).

Vergleicht man in Abb. 10 die Absorptionsspektren der Eisenkomplexsalze der

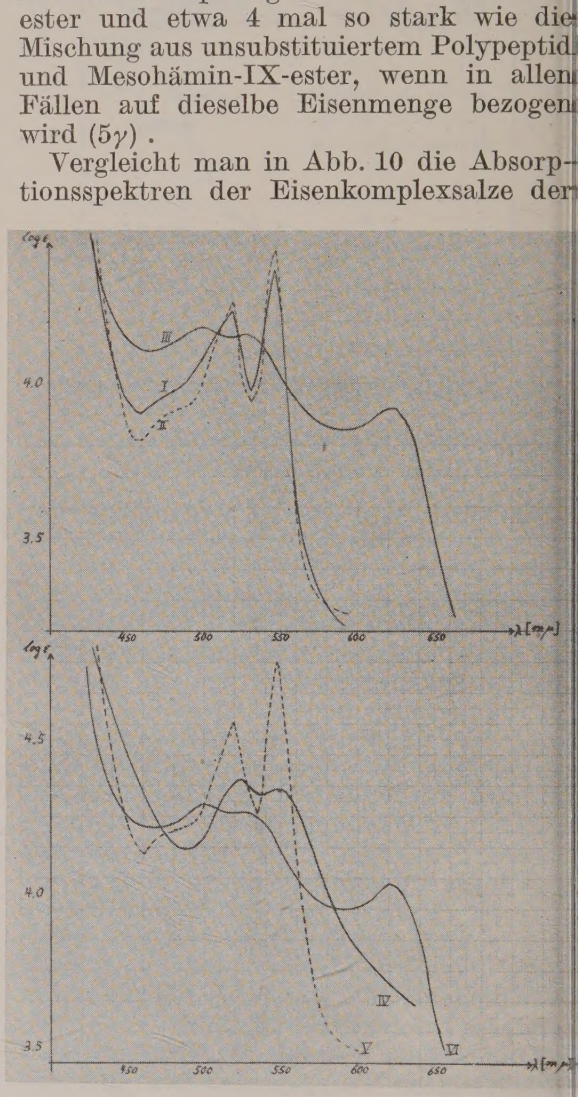


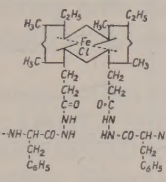
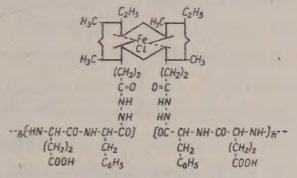
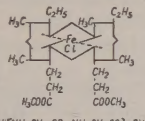
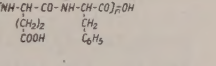
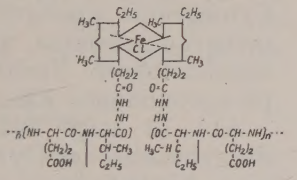
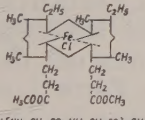
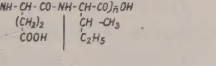
Abb. 10

Absorptionsspektren:

I. Mesohämin-IX-dimethylester in Pyridin
II. Mesohämin-IX-dimethylester in Pyridin + Hydrazin
III. Mesohämin-IX-dimethylester in m-Kresol
IV. Mesohämin-IX-poly-(DL-phenylalanin-DL-glutaminsäure) in Pyridin
V. Mesohämin-IX-poly-(DL-phenylalanin-DL-glutaminsäure) in Pyridin + Hydrazin
VI. Mesohämin-IX-poly-(DL-phenylalanin-DL-glutaminsäure mit m-Kresol

Tabelle 3

Polypeptide mit Wirkungsgruppen aus der Häminreihe als Oxydase-Modelle und ihre katalitischen Eigenschaften

Modell	Konstitution	Substrat: L-Glutathion[1]) O_2-Verbrauch in mm^3 nach 25 Min.	Substrat: p-Phenylendiamin[2]) O_2-Verbrauch in mm^3 nach 3 Std.	Katalytische Wirkung[3])
Meschämin-IX-poly-Phenylalanine (15 γ Fe)				
D-Form		600,0	—	
L-Form		266,6	—	
D,L-Form		137,5	—	
Mesohämin-IX-poly-D,L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) (5 mg = 5 γ Fe)		—	236	+ 207
Mesohämin-IX-dimethylester (5 γ Fe)		—	66	+ 23
Mesohämin.IX-dimethylester (5 γ Fe) + Poly-D,L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) (5 mg)		—	86	+ 57
Mesohämin-IX- poly (Isoleucin-Glutaminsäure) (3,3 mg = 5 γ Fe)		—	237	+ 208,5
Mesohämin-IX-dimethylester (5 γ Fe)		—	66	+ 23
Mesohämin-IX-dimethylester (5 γ Fe) + Poly-D,L-(Isoleucin-Glutaminsäure) (5 mg)		—	83	+ 54,5

[1]) Je 50 mg L-Glutathion in 7,5 ccm Phosphat-Boratpuffer $p_H = 8{,}0$ + Oxydase-Modelle
[2]) Je 45,3 mg p-Phenylendiamin in 6 ccm Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$ + 0,2 ccm Dioxan + 0,14 ccm Pyridin + Oxdase-Modelle
[3]) berechnet unter Berücksichtigung der hemmenden Wirkung an gewichtsentsprechender Menge des unsubstituierten Polypetids

molekular dispers gelösten Wirkungsgruppen (Mesohämin-IX-ester) und des am copolymeren Peptid (Polyphenylalanin/Glutaminsäure-γ-methylester) haftenden Mesohäminhydrazids, und zwar in Pyridin (I u. IV), in Pyridin + Hydrazin (II u. V) und in m-Kresol (III u. VI), so beobachtet man bemerkenswerte Unterschiede. Die monomolekular dispers gelöste Wirkungsgruppe liegt ganz überwiegend als Hämochromogen vor (I). Reduktionsmittelzusatz bewirkt nur noch eine geringfügige Erhöhung der Extinktion, aber keine Veränderung der Lage der Bandenmaxima. Bei der am Polypeptid haftenden Wirkungsgruppe ist das Hämochromogen-Spektrum weniger differenziert (IV), erst durch Reduktionsmittelzusatz werden die Hämochromogenbanden vollständig entwickelt (V). Die Bandenmaxima der Hämochromogene stimmen für die monomolekular dispers gelöste, wie auch für die am Polypeptid haftende Wirkungsgruppe überein. Offensichtlich tendiert die monomolekular dispers gelöste Wirkungsgruppe in Gegenwart von Pyridin zur 2-wertigen, die am Polypeptid haftende zur 3-wertigen Stufe. Häminbanden treten bei der Auflösung in m-Kresol in Erscheinung.

Cytochrom-Modelle

Im Rahmen unserer Untersuchungen über Cytochrom-Modelle (6) liefert das 2,4-$a a'$-Dicysteinyl-mesoporphyrin-IX (Cy-

toporphyrin) (in Gestalt seines Tetramethylesters), welches durch Abbaureaktionen von H. Theorell (29a) und K. Zeile (29b) aus Cytochrom *c*, sowie durch die synthetischen Arbeiten von K. Zeile (30) gewonnen wurde, als bifunktioneller Initiator der Polykondensation der *D*-, *L*- und *DL*-Formen des Phenylalanin-N-Carbonsäureanhydrids in benzolischer oder pyridinischer Lösung Fermentmodelle, in welchen die prosthetische Gruppe in echter Peptidbindung mit den Polyphenylalanin-Ketten verbunden ist (31) (Abb. 11).

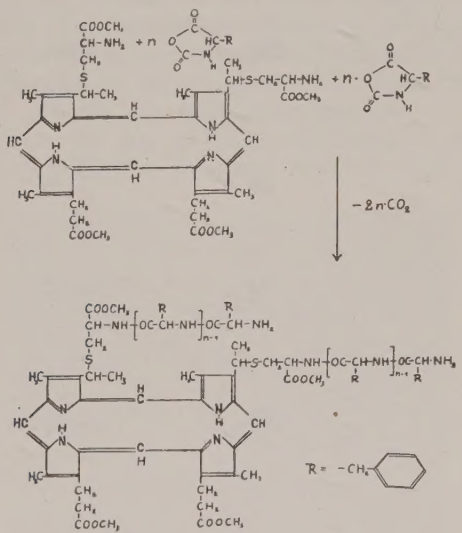


Abb. 11

Vergleichsweise wird auf die erst kürzlich von H. Tuppy (32) im Bereich der prosthetischen Gruppe von Cytochrom *c* aufgeklärte Sequenz der Aminosäuren verwiesen (Abb. 12) und als bedeutungsvolle

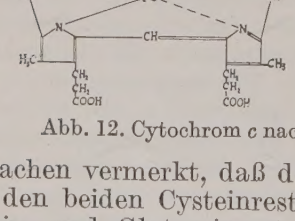


Abb. 12. Cytochrom *c* nach Tuppy

Tatsachen vermerkt, daß der Porphinring mit den beiden Cysteinresten sowie dem Alanin- und Glutaminrest ein hoch-(22)-gliedriges Ringsystem bildet, und daß ferner der schon von H. Theorell (33) auf Grund spektrometrischer Messungen, sowie auf Grund von Untersuchungen über das Säure- und Basen-Bindungsvermögen des Eisen (III)- bzw. Eisen (II)-Cytochroms vorausgesagte Histidin-Rest, welcher für das Fehlen der autoxydablen Eigenschaften des Cytochroms *c* mitverantwortlich ist, nunmehr aufgefunden wurde — räumlich in unmittelbarer Nachbarschaft zum komplexgebundenen Eisenatom.

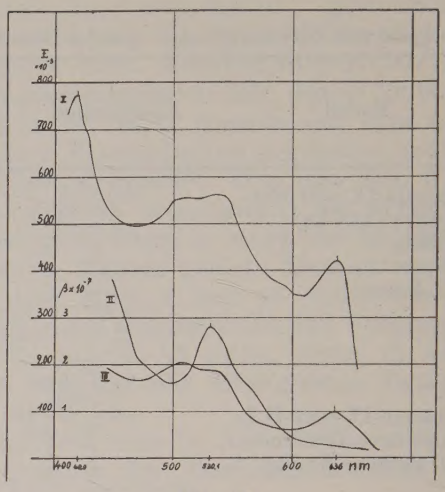


Abb. 13

I. Reflektionsspektrum des Cytohämin-poly-DL-Phenylalanin
II. Absorptionsspektrum von Ferricytochrom *c* bei $p_H = 7$ (n. Theorell)
III. Absorptionsspektrum von Ferricytochrom *c* bei $p_H = -0{,}3$ (n. Theorell)

Abb. 13 zeigt das Reflexionsspektrum des synthetischen Cytohämin-poly-DL-phenylalanins (6,31) (I). Es stimmt überein im Hinblick auf die Lage der Bandenmaxima mit dem Eisen (III)-cytochrom *c* (III, Form I nach H. Theorell und Å. Åkeson (34)) bei $p_H = -0{,}3$, da das natürliche Cytochrom *c* nur in stark saurer Lösung - nicht aber unter physiologischen Bedingungen — zum Hämin oxydierbar ist. Der optische Befund weist bereits auf die oxydatischen Eigenschaften des genannten Cytochrom-Modells hin, welche wir im Hinblick auf die Geschwindigkeit

Tabelle 4

Katalytische Wirkung von synthetischen Cytochrom-*C*-Modellen gegenüber $^5/_{100}$ m p-Phenylendiamin-Lösung (5 ccm) unter Berücksichtigung der hemmenden Wirkung der Polypeptidkette

Modell	katalytische Wirkung $mm^3\ h^{-1}$
Cytohäminester (5γ Fe)	+ 8,8
Cytohämin-poly-D,L-Phenylalanin (4,4 mg = 5 γ Fe)	+ 7,0
Cytohämin-poly-D-Phenylalanin (4,0 mg = 5 γ Fe)	+ 15,5
Cytohämin-poly-L-Phenylalanin (6,0 mg = 5 γ Fe)	+ 13,3

der Sauerstoffübertragung auf p-Phenylendiamin bei p_H 7,3 geprüft haben. Das Ergebnis beinhaltet Tab. 4 (6).

Unter Berücksichtigung der hemmenden Wirkung der Polypeptidkette entfaltet die *D*- und *L*-Form eine beinahe doppelt so starke katalytische Wirkung wie die *DL*-Form bzw. das monomolekular dispers gelöste Cytohämin.

Größeres Interesse sollten als Cytochrom-Modelle cytohäminsubstituierte Polyglutaminsäuren und Copolymere mit Glutaminsäure als löslichmachender Komponente besitzen. Wir haben deshalb Cytohämin-poly-glutaminsäure und Cytohämin-poly-(DL-phenylalanin-DL-glutaminsäure)-Präparate unter Verwendung des Cytoporphyrintetramethylesters als Initiator durch Polykondensation der N-Carboxyanhydride des DL-Phenylalanins und des DL-Glutaminsäure-γ-methylesters in einem die Polykondensation nicht initiierenden Lösungsmittel (Benzol) im wechselnden Molverhältnis (Cytoporphyrinester: DL-Phenylalanin-N-Carboxyanhydrid: DL-Glutaminsäure-γ-methylester-N-Carboxyanhydrid = 1 : 0 : 200; 1 : 40 : 160; 1 : 80 : 120; 1 : 120 : 80) hergestellt (35).

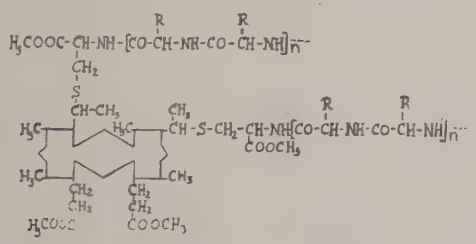


Abb. 14. Cytoporphyrin-poly-D, L-(Glutaminsäure-γ-Methylester-Phenylalanin) R = $-CH_2-CH_2-COOCH_3$ bzw. $-CH_2-C_6H_5$

Die durch Einführung von komplexgebundenem Eisen in die Wirkungsgruppe und anschließende Verseifung, Umfällung und Dialyse gereinigten Na-Salze der Fermentmodelle besaßen die folgenden Eisengehalte, aus welch letzteren sich der Durchschnitts-Polymerisationsgrad der Peptidkette errechnen ließ (Tab. 5).

Mit wachsendem Phenylalanin-Anteil im Copolymeren fällt der Eisengehalt, was auf einen entsprechenden Anstieg des Polymerisationsgrades rückschließen läßt. Der scheinbar zu niedere Eisengehalt und der daraus sich errechnende hohe Polymerisationsgrad der Cytohämin-poly-glutaminsäure erklärt sich durch ungewöhnlich hohe Dialyseverluste an niedermolekularen, durch hohen Eisengehalt ausgezeichneten Fraktionen bei der Reinigung des Präparates. Die katalytischen Eigenschaften der einzelnen Modelle behandelt Abb. 15, und zwar die Geschwindigkeit der Sauerstoffübertragung auf p-Phenylendiamin (Phosphatpuffer p_H 7,3; 20°) der von allen Modellen durch höchste katalytische Wirkung ausgezeichneten Cytohämin-Poly-DL-glutaminsäure. Es ist ersichtlich, daß das Fermentmodell (M_1) etwa 6 mal so wirksam ist wie die monomolekular dispers ge-

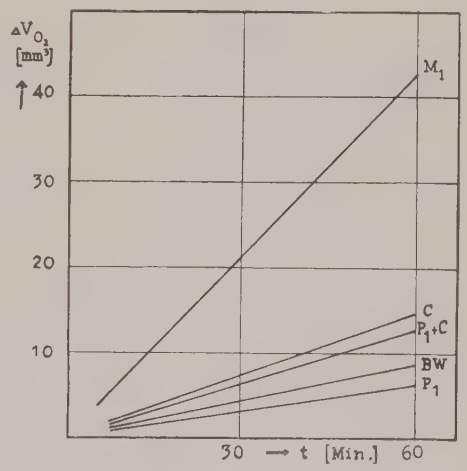


Abb. 15. Dehydrierung von $^5/_{100}$ m p-Phenylendiamin durch Cytohämin-poly-D, L-Glutaminsäure (6,2 ccm Phosphatpuffer p_H = 7,3 + 0,1 ccm Pyridin bei 20,0° C)

Tabelle 5

Durchschnittliche Polymerisationsgrade und Eisengehalte der Cytochrom-Modelle

Modell	Bezeichnung	durchschnittlicher Polym.-Grad	Fe-Gehalt %
Cytohämin-poly-D, L-Glutaminsäure	M_1	130	0,246
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) Molverhältnis 1 : 4	M_2	76	0,416
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) Molverhältnis 2 : 3	M_3	600	0,052
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) Molverhältnis 3 : 2	M_4	1000	0,033

löste Wirkungsgruppe (C), bezogen auf den Blindwert (BW), und daß die unsubstituierte Polyglutaminsäure kaum einen hemmenden Einfluß besitzt (P_1), so daß die Dehydrierungsgeschwindigkeit des Cytohämins in Gegenwart von unsubstituierter Polyglutaminsäure kaum beeinflußt wird ($P_1 + C$).

Über die katalytischen Eigenschaften der Cytohämin-poly-DL-(Phenylalanin-glutaminsäuren) unterrichtet Abb. 16.

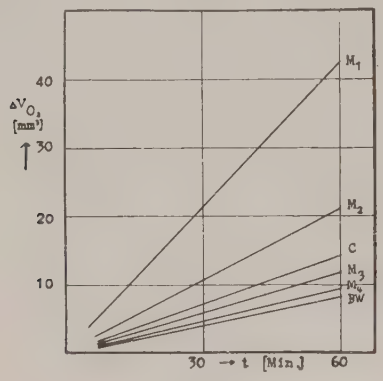


Abb. 16
Dehydrierung von p-Phenylendiamin durch
Cytohämin-poly-D, L-Glutaminsäure (M_1)
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) (Molverhältnis 1 : 4) (M_2)
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) (Molverhältnis 2 : 3) (M_3)
Cytohämin-poly-D, L-(Phenylalanin-Glutaminsäure) (Molverhältnis 3 : 2) (M_4)
6,2 ccm Phosphatpuffer, $p_H = 7{,}3 + 0{,}1$ ccm Pyridin bei 20,0° C

Es ist ersichtlich, daß mit wachsendem Phenylalaningehalt in den Fermentmodellen M_2 bis M_4 die katalytische Wirkung der prosthetischen Gruppe oder die Autoxydierbarkeit stark abnimmt. Das Modell M_2 besitzt nur noch etwa die 3-fache Wirksamkeit wie die monomolekular dispers gelöste Wirkungsgruppe. Diejenige von M_3 ist etwa ebenso groß wie die des Cytohämins, und die von M_4 liegt sogar unterhalb der des Cytohämins. In Abb. 17 ist die hemmende Wirkung der unsubstituierten Peptide bei der Kurve $M - P$ berücksichtigt, die katalytische Wirkung unterscheidet sich nicht sehr wesentlich von derjenigen, die durch Abzug des Blindwertes erhalten wird ($M - BW$). Es ergibt sich demnach, daß der Abfall der katalytischen Wirkung oder aber die Abnahme der Autoxydierbarkeit, die ja eine Annäherung an die Eigenschaften des natürlichen Cytochroms C bedeutet, wesentlich stärker ist als die hemmende Wirkung der Peptidkette. Es ist ferner zu entnehmen,

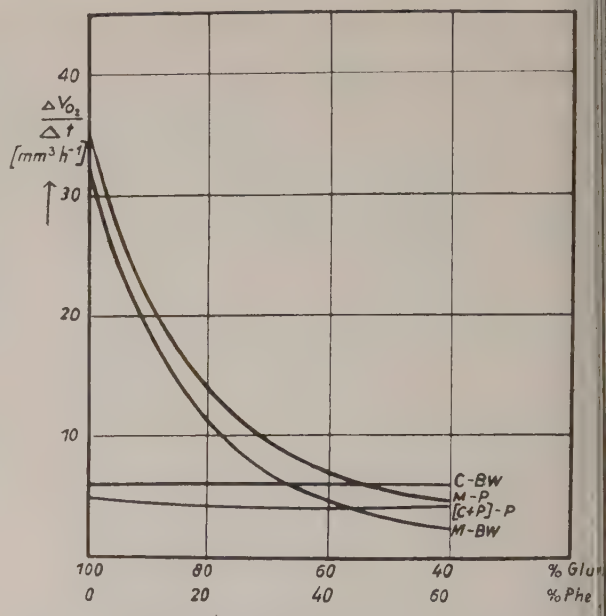


Abb. 17. Dehydrierungsgeschwindigkeiten der Modelle in Abhängigkeit von der Zusammensetzung

daß der Polymerisationsgrad der Präparate kaum einen Einfluß ausübt ($(C + P) - P$). Zur Deutung des Ergebnisses wird man eine räumliche Abdeckung der prosthetischen Gruppe durch die Peptidkette — vermutlich durch die Phenylalanin-Reste — in Betracht zu ziehen haben. In diese Deutung fügen sich Beobachtungen über Alterungserscheinungen an den wäßrigen Lösungen der Präparate M_3 und M_4 ein, die sich durch eine Zeitabhängigkeit der katalytischen Wirkung zu erkennen geben. Wie Abb. 18 zeigt, nimmt die katalytische Wirkung der gelösten Fermentmodelle M_3 und M_4, d. h. die Autoxydierbarkeit, beim Stehen der Präparate in Pufferlösung (p_H 7,3) laufend zu, sie hat nach etwa 1 Monat einen Endwert erreicht, wie ihn das Modell I (Cytohämin-Poly-glutaminsäure) zeigt.

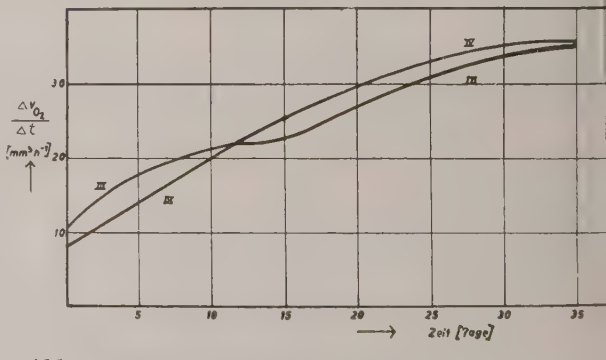


Abb. 18. Zeitabhängigkeit der katalytischen Wirkung von Modell III und IV

Innerhalb dieser Zeit hat sich die katalytische Wirkung etwa vervierfacht. Der Vorgang ist reversibel: Ausfällung der Präparate durch Säurezusatz und Wiederauflösung in Pufferlösung liefert wieder den ursprünglichen Wert für die katalytische Wirkung. Es müssen sich demnach bei längerem Stehen Aggregationsvorgänge, die der hydrophobe Charakter der Phenylalaninreste auslöst, vollziehen, die zu einer Freilegung der prosthetischen Gruppe führen. Der Vorgang ähnelt sehr den Denaturierungserscheinungen an natürlichem Cytochrom *C*, die zur Autoxydierbarkeit des Cytochroms führen, z. B. längeres Stehen an der Luft (36), Erhitzen (37) oder Alkoholzusatz (38).

Verhalten der Fermentmodelle in der Ultrazentrifuge (39)

Die bisherigen Untersuchungen über die obengenannten copolymeren Cytochrom-Modelle lassen in der Tat auf einen polydispersen Charakter auf Grund ihres Verhaltens im Zentrifugalfeld schließen. Dagegen hat das Verhalten der Mesohämin-poly-(phenylalanin-glutaminsäure) bei der Untersuchung in der Ultrazentrifuge (0,5 % Lösung, Phosphatpuffer p_H 7,3, 49 000 Umdrehungen pro Minute) überrascht. Die Verfolgung des Sedimentationsvorganges mit Hilfe des Philpot-Svensson-Verfahrens (40) zeigt Abb. 19.

Man erkennt in allen Stadien der Sedimentierung einen gut ausgeprägten Gradienten, der bis zur Sedimentierung des Chromopeptids in voller Schärfe das Feld durchwandert und mit der ausgeprägten Grenze Hell/Dunkel — der farblosen Pufferlösung und dem Dunkel der sedimentierenden Chromopeptidlösung — zusammenfällt. Für definierte Eiweißkörper deutet die „Schärfe der Grenze zwischen Lösungsmittel und Lösung auf die vollkommene Homogenität des Proteins" hin (41). Die schwache Wellung im Hellfeld weist auf das Vorliegen eines polydispersen, nicht farbstofftragenden Peptids hin, welches wir bei Durchführung der Trennung im präparativen Rotor aus der überstehenden, farblosen Lösung gewinnen konnten. Der Hinweis auf eine unerwartete Einheitlichkeit des durch Polykondensation gewonnenen Oxydase-Modells auf Grund des Verhaltens in der Ultrazentrifuge verdient unserer Meinung nach Beachtung.

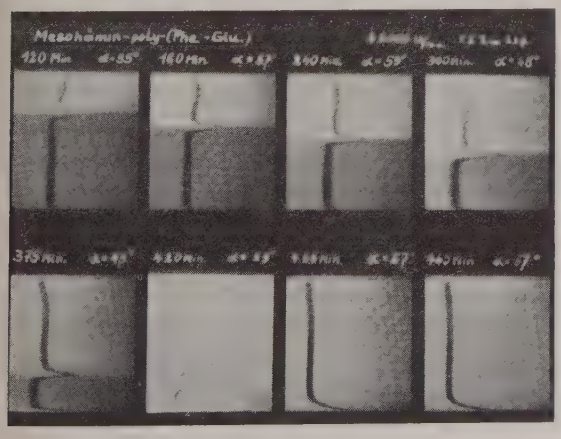


Abb. 19

Absorptionsmaxima und katalytische Wirkung einiger makromolekularer Verbindungen mit Wirkungsgruppen

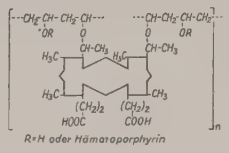
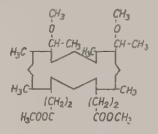
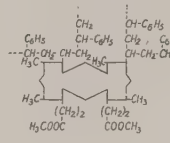
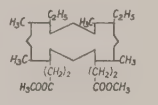
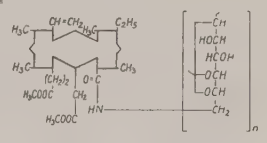
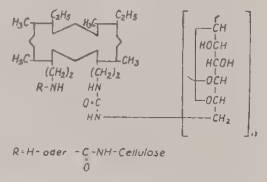
Die Frage der Abhängigkeit der katalytischen Wirkung der prosthetischen Gruppe von der chemischen Natur des makromolekularen Trägers und insbesondere eine mögliche Sonderstellung der Polypeptidkette haben uns veranlaßt, aus der Fülle der bestehenden Möglichkeiten den Polyvinylalkohol bzw. die Zellulose als makromolekulare Träger bevorzugt zu untersuchen, zumal ersterer auf Grund seiner Fähigkeit über Protonbrücken nach Mooney (42) Doppelketten zu bilden vermag, welche parallel zur Kettenrichtung verlaufende Hohlräume einschließen, die nach Stein, Rundle und West (43) offensichtlich zur Bildung von Einschlußsystemen befähigt sind. Dies gilt auch für den gelösten Zustand; die Jodreaktion ist in komplizierter Weise konzentrationsabhängig (44). Die Zellulose aber besitzt als makromolekularer Träger Interesse, hat doch Bredig (45) bereits vor mehr als 20 Jahren an Derivaten der Aminozellulose eine asymmetrische Synthese vollziehen können.

Tabelle 6 beinhaltet die durch Einführung von Derivaten des Blut- und Blattfarbstoffes in Polyvinylalkohol bzw. in Aminozellulose oder durch die schon erwähnte Copolymerisation mit Styrol gewonnenen makromolekularen Verbindungen mit Wirkungsgruppen, die — aus räumlichen Gründen — nur wiedergegebenen Absorptionsmaxima und die katalytische Wirkung der prosthetischen Gruppe und der mit ihr vergleichbaren monomolekular dispers gelösten Wirkungsgruppen.

Im Hinblick auf die Absorptionsspektren wird im Falle des Poly-(Vinylalkohol-hämatoporphyrin-äthers) und des

Tabelle 6

Absorptionsmaxima und katalytische Wirkung einiger makromolekularer Verbindungen mit Wirkungsgruppen

Modell	Konstitution	Absorptionsmaxima (mμ) I	II	III	IV	V	Katalytische Wirkung des Fe-Komplexsalzes ($mm^3\ h^{-1}$)	Versuchsbedingungen
Poly- (vinylalkohol-Hämatoporphyrin-äther)		506	539	575	631		+ 3,7	Eisengehalt: jeweils 5γ Fe 45,27 mg p-Phenylendiamin in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$ bei 20,0° C + 0,2 ccm Dioxan
Tetramethyl-Hämatoporphyrin (Hämatoporphyrin-dimethylester-dimethyläther)		503	538	573	627		+ 7,5	
Protoporphyrin-IX-dimethylester-polystyrol		505	536	572	626		± 0	Eisengehalt: jeweils 5γ Fe 45,27 mg p-Phenylendiamin in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$ bei 20,0° C + 0,5 ccm Dioxan
Mesoporphyrin-IX-dimethylester		501	534	569	624		+ 3,0	
Chlorin-e_6-dimethylester-amido-cellulose		508	540	558	617	669	+ 20,25	Eisengehalt: 10γ Fe 45,5 mg p-Phenylendiamin in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$ bei 20,0° C + 0,1 ccm Pyridin
Mesoporphyrin-IX-(aethyl-ω-cellulose-harnstoff)		501	532	570	619		+ 16,75	Eisengehalt: 5γ Fe 45,5 mg p-Phenylendiamin in Phosphatpuffer $p_H = 7{,}3$ bei 20,0° C + 0,1 ccm Pyridin

mit ihm vergleichbaren Tetramethylhämatoporphyrins auf die Rotverschiebungen aller Bandenmaxima verwiesen, ein Befund, der bereits für die am Polystyrol haftende Wirkungsgruppe erhoben wurde. Bei dem ebenfalls in Tab. 6 erwähnten Zellulose-Modell, in welchem die Wirkungsgruppe säureamidartig oder als Harnstoffderivat mit der Aminozellulose verknüpft ist, wurde keine Verschiebung der Bandenmaxima beim Vergleich mit den analog gebauten monomolekular dispers gelösten Verbindungen (Chlorin-e_6-trimethylester oder dessen 6-säureamid (9) bzw. mit dem Mesoporphyrin-IX-dimethylester oder dessen 6-(äthyl)-Harnstoffderivat (8) beobachtet. Aus diesem Grunde wurde auf die Wiedergabe der Spektren bzw. Angabe der Bandenmaxima verzichtet.

Was die katalytische Wirkung betrifft, so ist aus der Tabelle zu entnehmen, daß weder im gelösten Zustande (Polyvinylalkohol-Modell) noch im ungelösten Zustande (Polystyrol- und Cellulose-Modelle) eine Aktivierung der Wirkungsgruppe erfolgt; das Polystyrol-Modell erwies sich überhaupt als unwirksam. Für die Zellulose-Modelle sei erwähnt, daß unter vergleichbaren Bedingungen Chlorin-e_6-trimethylester-hämin (10 γ *Fe*) eine sauerstoffübertragende Wirkung von 24,0 $mm^3\ h^{-1}$, der Mesohämin-IX-dimethylester von 21,5 $mm^3\ h^{-1}$ besaßen.

Zur Synthese der erwähnten makromolekularen Verbindungen mit Wirkungsgruppen sei kurz ausgeführt, daß wir das Polyvinylalkohol-Modell (44) durch Umsetzung von partiell verseiftem Polyvinyl-

acetat (Verseifungszahl = 590 statt 643 bei M = 37 000) mit dem Bromwasserstoffaddukt des Protoporphyrins durch Reaktion in dioxanischer Lösung bei 70°, anschließender Eiseneinführung, darauffolgender totaler Verseifung aller Acetylgruppen und nachfolgender Dialyse des nunmehr wasserlöslichen hochmolekularen Komplexsalzes erhielten.

Die genannten Zellulose-Modelle (46) gewannen wir — unter Erhaltung der Faserstruktur — durch Toluolsulfonierung der Zellulose (5,1% S) nach Hess und Ljubitsch (47) und anschließendem Austausch des Toluolsulforestes gegen die Aminogruppen in flüssigem Ammoniak (N = 1,4%). Ein so hergestelltes Zellulose-Präparat läßt sich mit Methylphäophorbid *a* in Toluol umsetzen, wobei unter Öffnung des isozyklischen Ringes die Wirkungsgruppe als Chlorin-e_6-Derivat in säureamidartiger Bindung mit der Zellulose verknüpft wird. (Vergleiche die analoge Umsetzung mit Polyäthylenimin bzw. -äthylamin (9, 8); nach Eiseneinführung: durchschnittlicher Fe-Gehalt von 0,75 γ/mg Präparat.) Das Mesoporphyrin-IX- bzw. Mesohämin-IX-markierte Zellulosepräparat erhielten wir durch Umsetzung der Aminocellulose mit dem Mesoporphyrin IX-diazid und anschließender Eiseneinführung (durchschnittlicher Fe-Gehalt 3,5 γ/mg Präparat).

Abb. 20 zeigt die Absorptions- bzw. Reflexionsspektren der Eisenkomplexsalze der untersuchten makromolekularen Verbindungen mit Wirkungsgruppen.

Die Kurven I und II zeigen einen völlig identischen Verlauf der Absorptionsspektra der Styrol-Polymerisate, wie sie durch Copolymerisation von Protoporphyrin-IX-dimethylester mit Styrol und anschließender Eiseneinführung (I) bzw. durch unmittelbare Copolymerisation von Hämin-IX-dimethylester mit Styrol (II) erhalten werden. Die weniger definierten Häminspektren (in m-Kresol) der makromolekular gebundenen und monomolekular dispers gelösten Wirkungsgruppen sind nahezu identisch (vgl. Kurve II und IV). Die Kurven V und VI geben einen Vergleich der Hämochromogen-Spektren der ätherartig am Polyvinylalkohol gebundenen Wirkungsgruppe und seines Dimethyläthers. Die Kurven VII und VIII zeigen die Reflexionsspektren des unlöslichen Zellulose-Modells und des mit ihm vergleichbaren Chlorin-e_6-Derivates.

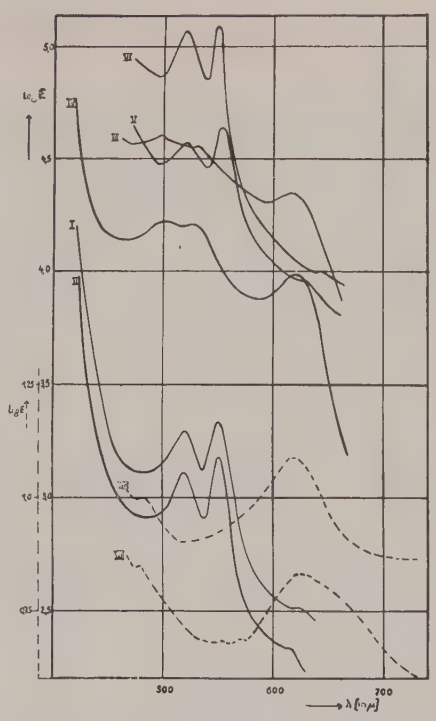


Abb. 20. Absorptions- bzw. Reflektionsspektren der Fe-Komplexsalze einiger makromolekularer Verbindungen mit Wirkungsgruppen

I. Fe-Komplexsalz des copolymeren Styrol-Protoporphyrin-IX-dimethylesters; in Pyridin + Hydrazin
II. Copolymerer Styrol-Hämin-IX-dimethylester; in Pyridin + Hydrazin
III. Fe-Komplexsalz des copolymeren Styrol-Protoporphyrin-IX-dimethylesters; in m-Kresol
IV. Mesohämin-IX-dimethylester; in m-Kresol
V. Fe-Komplexsalz des Poly-[vinylalkohol-Hämatoporphyrin-äthers]; in Pyridin + Hydrazin
VI. Fe-Komplexsalz des Tetramethyl-Hämatoporphyrins; in Pyridin + Hydrazin
VII. Fe-Komplexsalz der Chlorin-e_6-dimethylester-6-säure-amido-Cellulose (Reflektionsspektrum)
VIII. Fe-Komplexsalz des Chlorin-e_6-trimethylesters (Reflektionsspektrum)

Die Arbeit wurde aus Mitteln des Marshall-Planes (ERP-Mittel) und mit Spenden aus dem „Fonds Chemie" ausgeführt. Wir sprechen den zuständigen Stellen für die Gewährung der Beihilfe unseren verbindlichsten Dank aus. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung einer Ultrazentrifuge, den Behring-Werken für die uns zur Verfügung gestellten Serumalbumin- und -globulin-Präparate.

Literatur

1) 14. Mitteilung „Über Fermentmodelle" von W. Lautsch und Mitarbeitern, vorgetragen vor dem XXVII. Congrès International de Chimie Industrielle, Brüssel, September 1954 und vor dem International Symposium on Macromolecular Chemistry, Mailand, September/Oktober 1954

2) Warburg, O., Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **66**, 305 (1910); **92**, 231 (1914).

3) Warburg, O., Schwermetalle als Wirkungsgruppen von Fermenten (Berlin 1948).
4) Willstätter, R., Ber. dtsch. chem. Ges. **55**, 3606 (1922).
5) Theorell, H., Biochem. Z. **272**, 155 (1934).
6) Lautsch, W., W. Broser, W. Biedermann und H. Gnichtel, Angw. Chem. **66**, 123 (1954).
7) Lautsch, W. und Mitarbeiter, J. Polymer Sci. 8, 191 (1952); Kolloid-Z. **125**, 72 (1952).
8) Lautsch, W., W. Broser, U. Döring, und H. Zoschke, Naturwiss. **38**, 210 (1951).
9) Broser, W. und W. Lautsch, Naturwiss. **38**, 208 (1951).
10) Lautsch, W., W. Biedermann und W. Broser, Naturwiss. **38**, 478 (1951).
11) Warburg, O. und W. Christian, Naturwiss. **20**, 980 (1932).
12) Kuhn, R. und N. A. Sörensen, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1878 (1938).
13) Freudenberg K. und R. Jacobi, Liebigs Ann. Chem. **518**, 102 (1935); K. Freudenberg und M. Meyer-Delius, Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 1596 (1938); K. Freudenberg, E. Plankenhorn und H. Knauber, Liebigs Ann. Chem. **558**, 1 (1945); K. Freudenberg und F. Cramer, Z. Naturforschg. **3b**, 464 (1948); W. Borchert, Z. Naturforschg. **3b**, 464 (1948); K. Freudenberg, und F. Cramer, Chem. Ber. **83**, 296 (1950).
14) Cramer, F., Chem. Ber. **84**, 851, 855 (1951).
15) Michaelis, L. und S. Granick, J. Amer. chem. Soc. **67**, 1212 (1945).
16) Klotz, J. M. und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **68**, 2299 (1946); **74**, 202 (1952); **74**, 209 (1952). F. Haurowitz und Mitarbeiter, J. Amer. chem. Soc. **74**, 2666 (1952).
17) Diplomarbeit W. Bandel, Freie Universität Berlin (1954).
18) Kuhn, R. und Mitarbeiter, Chem. Ber. **84**, 659 (1951); vgl. auch Klin. Wsch. **27**, 489 (1949).
19) Tuppy, H., Biochem. biophysica Acta (Amsterdam) **11**, 449 (1953); H. Tuppy und H. Michl, Monatsh. Chem. **84**, 1011 (1953).
20) du Vigneaud, V., J. Amer. chem. Soc. **75**, 4880 (1953).
21) Bell, P. H., J. F. Bone, J. P. English, C. E. Fellows, C. S. Howard, M. M. Rogers, R. S. Shepherd, R. Winterbottom, A. C. Dormbush, S. Kushner und Y. Subbearow, Ann. N. Y. Acad. Sci. **51**, 897 (1949).
22) Synge, R. L. M., Biochem. J. **41**, 596 (1947).
23) Plattner, H. und U. Nager, Helv. chim. Acta **28**, 168 (1945); **31**, 2203 (1948).
24) Pauling, L. und Mitarbeiter, Proc. nat. Acad. Sci. **37**, 205 (1951).
25) Pauling, L. und Mitarbeiter, Proc. nat. Acad. Sci. **37**, 241 (1951).
26) Lautsch, W. und W. Gehrmann, unveröffentlicht.
27) Dissertation W. Biedermann, Freie Universität Berlin (1953).
28) Lautsch, W. und E. Schröder, Z. Naturforschg. **9b**, 277 (1954).
29) a) und b) Zeile, K. und F. Reuter, Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **221**, 101 (1933); H. Theorell, Biochem. Z. **298**, 242 (1938); K. Zeile und H. Meyer, Naturw. **27**, 596 (1939); s. a. Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **262**, 178 (1939/40).
30) Zeile, K. und H. Meyer, Hoppe Seylers Z. physiol. Chem. **262**, 178 (1939/40).
31) Diplomarbeit H. Gnichtel, Freie Universität Berlin (1954).
32) Tuppi, H., vorgetragen im wissenschaftlichen Colloquium des Institutes für Organische Chemie der Freien Universität Berlin am 19. 2. 1954.
33) Theorell, H., Einige neue Untersuchungen über Cytochrome, Peroxydasen und Katalasen, Ergebn. Enzymforschung **9**, 233 (1943).
34) Theorell, H. und Å. Åkeson, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1812 (1941).
35) Diplomarbeit I. Zehmisch, Freie Universität Berlin (1954).
36) Keilin, D., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B **122**, 303 (1937).
37) Keilin, D., Proc. Roy. Soc. (London) Ser. B **104**, 235 (1929).
38) Paul, K. G., Acta Chemica Scand. **5**, 379 (1951).
39) Lautsch, W. und G. Kurth, unveröffentlicht.
40) Philpot, J. St., Nature (Lond.) **141**, 283 (1938); H. Svensson, Kolloid-Z. **90**, 141 (1940).
41) Pedersen, K. O. und The Svedberg, Die Ultrazentrifuge (Handbuch der Kolloid-Chemie, Bd. 7) S. 207 (Dresden 1940).
42) Mooney, R. C.L., J. Amer. chem. Soc. **63**, 2828 (1941).
43) Stein, R. S. und R. E. Rundle, J. chem. Physics **16**, 195 (1948); C. D. West, J. chem. Physics **15**, 689 (1947).
44) Diplomarbeit R. Krüger, Freie Universität Berlin (1954).
45) Bredig, G. und F. Gerstner, Biochem. Z. **250**, 414 (1932).
46) Diplomarbeit H.-J. Kraege, Freie Universität Berlin (1954).
47) Heß, K. und N. Ljubitsch, Liebigs Ann. Chem. **507**, 62 (1933).

Aus dem Institut für Physikalische Chemie und Kolloidchemie der Universität Köln

Zum Mechanismus der Emulsionspolymerisation

V. Teilchenzahl in Styrol-Natriumoleat-Latices bei hoher Konzentration des Emulgators, in Styrol-Nekal- und in Styrol-Natriumlaurat-Latices

Von R. Wintgen und K. Neveling

(Eingegangen am 4. August 1954)

Schon in einer früheren Mitteilung III (1) ist die Emulsionspolymerisation von Styrol mit Hilfe von Natriumoleat untersucht worden. Dabei hatte sich wie auch bei anderen Beispielen der Emulsionspolymerisation Proportionalität zwischen v, der Zahl der gebildeten Teilchen, und e, der Menge des eingesetzten Emulgators, ergeben, vorausgesetzt, daß c, die Emulgatorkonzentration in der wäßrigen Phase des

Ansatzes, oberhalb c_k, der kritischen Konzentration, lag. Es galt also

$$v = k \cdot e, \text{ wenn } c > c_k \qquad [1]$$

Unterhalb c_k sank der Proportionalitätsfaktor k ab.

Daß aber die Konstanz von k nicht nur eine untere Konzentrationsgrenze hat, sondern auch oberhalb eines bestimmten, im folgenden mit c_R bezeichneten Wertes absinkt, mithin k nur in dem Konzentrationsintervall von c_k bis c_R einen konstanten und maximalen Wert hat, sei als erstes im einzelnen in der vorliegenden Untersuchung nachgewiesen, über deren Ergebnisse zum Teil summarisch bereits früher [2] berichtet wurde.

Versuchsanordnung und Analyse, Bezeichnungen und die Art der Berechnungen sind die der früheren Mitteilungen (1, 3). Es bedeuten also S, E, W, U bzw. s, e, w, u: Gramm Styrol, Emulgator, Wasser, Persulfat in der Gesamtmenge G bzw. 100 Gramm Ansatz.

$$s, e, w, u = (S, E, W, U) \cdot \frac{100}{G}$$

σ_L und ν_L: Gramm Styrol und Teilchenzahl in 100 Gramm Latex (durch Analyse und Auszählung).
ν: Teilchenzahl aus 100 Gramm Ansatz.
c: Prozent Emulgator in der wäßrigen Phase des Ansatzes.
A: Ausbeute an dispersem Polystyrol in Prozenten des eingesetzten Styrols.

$$c = 100 \frac{e}{100 - s} \quad \text{(Mitt. II, S. 147)} \qquad [2]$$

$$\nu = \nu_L \frac{100 - s}{100 - \sigma_L} \quad \text{(Mitt. I, Gl. 7)} \qquad [3]$$

$$A = 100 \frac{\sigma_L}{s} \frac{100 - s}{100 - \sigma_L} \quad \text{(Mitt. I, Gl. 2)} \qquad [4]$$

Wie früher wurde unter Luft bei 80° gearbeitet, aber das Natriumoleat nicht in Form einer 10prozentigen Lösung zugegeben, sondern in jeden Ansatz eingewogen.

Bei der zunächst angestellten Wiederholung einiger Versuche oberhalb c_k im alten Konzentrationsbereich ergaben sich anfangs gegen früher zwei- bis dreimal kleinere und auch nicht konstante k-Werte. Nach der sorgfältigen Reinigung des Natriumoleats (Entfernen der letzten Reste Alkohol im Vakuum bei 56° über P_2O_5) und des Ammonpersulfats (mehrmaliges Umkristallisieren aus der wäßrigen Lösung bei 0°, Trocknen im Vakuum bei 0° über $CaCl_2$; Analyse: 100,1%) erhielten wir konstante k-Werte, im Mittel $21{,}7 \cdot 10^{16}$ gegen früher (Mitt. III, Tab. 8) $21 \cdot 10^{16}$, s. Tab. 1.

Um nun die Konstanz von k auch im Gebiete höherer Emulgatorkonzentration als in Mitteilung III, also im Gebiet $c > 2{,}5$, entsprechend $e > 1{,}35$, zu prüfen, ist es, wenn man an der Vorstellung der Keimwirkung des Emulgators festhält, notwendig, mit der Emulgatormenge e gleichzeitig auch die Menge des Styrols zu erhöhen, sonst werden in dem entstehenden Latex die Polystyrol-Teilchen so klein, daß sie im Ultramikroskop nicht mehr auszählbar sind. Die Grenze für das Verhältnis Styrol zu Emulgator liegt, wie Versuche zeigten, bei $s/e = 30$. Das würde bei der höchsten in Mitteilung III angewandten Emulgatormenge $e = 1{,}35$ einem Mindestbetrag von $s = 40\,\%$ Styrol im Ansatz entsprechen. Bei $s =$ rd. 50 % aber, entsprechend $e = 1{,}7$, ist das Volumen der dispersen Phase so groß, daß das Reaktionsprodukt schon pastös oder fadenziehend wird und nach einigen Stunden erstarrt (vgl. Mitt. II). Deshalb ist, wenn man einen normalen, stabilen Latex erhalten will, die Emulgatormenge im Ansatz nicht einmal bis 1,7 % steigerbar, eine Grenze, die in Mitteilung III fast schon erreicht ist.

Wir haben deshalb zum Prüfen der Wirkung des Emulgators bei höherer Konzentration als in Mitteilung III die Versuchsanordnung so abgeändert, daß wir den Ansätzen, nachdem sie angesprungen waren, im Laufe der Polymerisationsreaktion (also nicht immer erst gegen Ende der Polymerisation wie bei einigen Versuchen mit viel Styrol in Mitteilung II) weiteres Wasser zufügten. Dann haben die Seifenteilchen schon als Keime gewirkt und angefangen zu wachsen, aber erst ein kleiner Teil des Styrols ist polymerisiert und an die Oleatkeime angelagert: es sind bei der noch hohen Konzentration des Natriumoleats schon kleine, aber zunächst noch amikroskopische Polystyrolteilchen ent-

Tabelle 1

Natriumoleat-Styrol-Latices. Normale Ansätze

Nr.	S	E	W	U	σ_L	$\nu_L \cdot 10^{-16}$	$\nu \cdot 10^{-16}$	c	$k \cdot 10^{-16}$	A
12	49,90	1,4848	150,5	0,500	23,67	15,6	15,4	0,975	21,0	94,7
18	50,20	1,5140	150,5	0,300	24,0	16,1	15,9	0,995	21,3	95,8
19	101,50	1,9820	150,7	0,300	37,3	18,7	17,9	1,296	23,0	89,6
20	51,20	1,9434	150,0	0,300	24,2	20,5	20,2	1,277	21,2	94,8
11	84,10	2,4352	150,4	0,500	34,9	26,1	25,9	1,588	25,2	97,8
13	70,10	1,9451	100,1	0,500	39,3	20,9	20,5	1,897	18,2	94,7

standen. Nach dem Wasserzusatz ändert sich während des weiteren Auspolymerisierens bei kleiner Emulgatorkonzentration ihre Zahl nicht mehr, nur ihre Größe nimmt zu, ohne daß sie sich aus Raummangel beim Wachsen stören und ohne daß sich eine Paste bildet. Zur Vergrößerung der Teilchen und damit zu ihrer bequemeren Auszählbarkeit im Ultramikroskop kann mit dem nachträglichen Wasser gleichzeitig noch Styrol zugesetzt werden. So entsteht aus dem vor Zugabe von Wasser und ev. Styrol bei hoher Emulgatorkonzentration gebildeten nicht auszählbaren Anfangslatex I nach dieser Zugabe bei niedriger Emulgatorkonzentration ein auszählbarer Endlatex II. In diesem Endlatex II ist nach Gl. [3] daher auch $v/e = k$ ohne weiteres bestimmbar. Der gesuchte v/e-Wert für Latex I mit der hohen Emulgatorkonzentration ist der gleiche, so daß

$$\frac{v_I}{e_I} = \frac{v_{II}}{e_{II}}; \qquad [5]$$

denn G_I = Gramm Ansatz I und G_{II} = Gramm Ansatz II enthalten dieselbe Menge Emulgator und geben die gleiche Anzahl Teilchen. Werden Emulgatormenge und Teilchenzahl auf dieselbe Menge Ansatz I und II bezogen, also z. B. auf je 100 Gramm wie nach Definition in unseren e- und v-Werten, so gilt

$$\frac{v_I}{v_{II}} = \frac{e_I}{e_{II}} = \frac{G_{II}}{G_I} \qquad [6]$$

daher auch Gl. [5]. Somit ist das gesuchte k_I gleich dem gefundenen k_{II}. Aus Gl. [6] folgt ferner der ebenfalls in den Tabellen angegebene Wert

$$v_I = v_{II} \frac{G_{II}}{G_I}, \qquad [7]$$

die Teilchenzahl aus 100 Gramm Ansatz in dem bei höherer Emulgatorkonzentration entstandenen Anfangslatex I. Ebenso wie k ist auch die Ausbeute A für Stufe I und II die gleiche. Gemäß [2]

$$c_I = 100 \frac{e_I}{100 - s_I}; \quad c_{II} = 100 \frac{e_{II}}{100 - s_{II}}.$$

Tabelle 2 gibt die Versuchsergebnisse. Bei Ansatz II sind bei allen Versuchen 100 ccm zusätzliches Wasser zugegeben, nur bei Versuch 324 und 327 statt dessen 120 und 50 ccm. Versuch 332 und 329 erhielten in Ansatz II außer zusätzlichem Wasser noch zusätzlich 33,08 und 70,09 Gramm Styrol.

Die beiden ersten Versuche der Tabelle 2, Nr. 324 und 325, sind solche bei hoher Emulgatormenge e bzw. bei hoher Emulgatorkonzentration c in der wäßrigen Phase des Ansatzes I. Bei beiden war der Anfangslatex schon eine Gallerte. Die Versuche zeigen, daß die k-Werte jetzt erheblich kleiner ausfallen als bisher in dem Konzentrationsgebiet oberhalb c_k. Man könnte meinen, die Ursache hierfür wäre die neue Versuchsmethodik: 2-Stufenverfahren mit nachträglichem Wasserzusatz. Das ist aber nicht der Fall, wie aus den folgenden drei Versuchen Nr. 326, 327, 328 hervorgeht, die im Bereich der früheren kleinen Emulgatorkonzentrationen zwischen c_k und $c = 2{,}5$, aber nun nach der 2-Stufenmethode ausgeführt wurden. Im Mittel ergab sich bei diesen drei Versuchen $k = 21{,}9 \cdot 10^{16}$ gegenüber $21{,}7 \cdot 10^{16}$ bei den Versuchen nach dem ursprünglichen 1-Stufenverfahren in Tabelle 1.

Allerdings waren die Anfangslatices bei den Versuchen 324, 325 Pasten; in Versuch 326, 327, 328 waren die Ansätze der Anfangslatices zwar deutlich angesprungen, vor der Wasserzugabe aber 326 und 327 noch flüssig, 328 nur zähflüssig. Es wurden des-

Tabelle 2

Natriumoleat- Styrol-Latices. 2-Stufenmethode

Nr.	S	E	W	U	σ_L	$v_L \cdot 10^{-16}$	$v \cdot 10^{-16}$		c		$k \cdot 10^{-16}$	A
							II	I	II	I		
324	69,42	2,0571	14,42	0,0932	32,9	10,9	10,8	25,9	1,508	12,39	10,8	96,5
325	66,77	2,0405	13,65	0,0440	32,1	9,26	8,65	19,1	1,763	12,95	7,7	81,9
326	25,41	0,5674	50,00	0,0772	13,15	6,48	6,38	14,78	0,376	1,120	19,8	89,8
327	32,08	0,9113	50,00	0,0476	22,7	15,66	15,38	24,64	0,903	1,787	22,5	92,5
328	47,19	0,7169	50,00	0,0663	22,3	8,67	8,50	17,18	0,475	1,413	23,5	91,7
335	41,24	1,1638	21,89	0,0670	24,1	12,56	12,39	31,64	0,945	5,036	17,5	94,8
336	28,51	0,7829	18,40	0,1319	18,8	11,02	10,95	33,85	0,657	4,052	20,7	96,8
337	27,51	0,6843	26,63	0,1406	16,1	8,842	8,663	24,43	0,538	2,495	19,6	88,6
350	52,88	1,9868	13,00	0,0804	30,7	10,48	10,36	25,61	1,727	13,17	8,8	96,3
332	5,43	1,4539	13,53	0,0308	24,2	11,03	10,90	81,85	1,264	9,683	11,5	95,3
329	7,55	2,1142	14,12	0,0349	39,2	12,04	11,88	96,72	1,817	13,00	10,9	96,7
333	37,05	1,0764	13,56	0,0902	23,8	10,27	10,19	29,87	0,938	7,310	14,4	96,8

halb, um festzustellen, ob bei der neuen Versuchsmethodik die Pastenbildung vor dem Wasserzusatz die kleinen k-Werte verursacht, drei weitere Versuche 335, 336, 337 ausgeführt, in denen bei geringer Emulgatormenge der Wasserzusatz absichtlich erst nach eingetretener Pastenbildung erfolgte. Dann müßten sich hier, trotz kleiner Emulgatormenge, ebenfalls kleine k-Werte ergeben. Das ist nicht der Fall. Die Pastenbildung hat also auf die Teilchenzahl keinen Einfluß.

Die folgenden Versuche der Tabelle 2 dienen der Ergänzung und Bestätigung.

Versuch 350 ist eine ungefähre Wiederholung von Versuch 325 mit dem niedrigsten k-Wert $7{,}7 \cdot 10^{16}$. Diesmal ergab sich der nahe dabei liegende Wert $8{,}8 \cdot 10^{16}$. Beginnende Latexbildung 5 Minuten nach Ansatz, nach weiteren 5 Minuten war eine dicke Gallerte entstanden. Unmittelbar danach erfolgte der Wasserzusatz. Nach insgesamt einer Stunde war die Polymerisation zu Ende und ein normal aussehender Latex entstanden.

Versuch 332 und 329 unterscheiden sich von den übrigen dadurch, daß bei ihnen nachträglich außer Wasser, wie schon erwähnt, auch noch Styrol zugegeben wurde, um die wegen der besonders kleinen Styrolmenge nur kleinen Teilchen in Ansatz I zur sicheren Auszählung genügend heranwachsen zu lassen. In beiden Versuchen ist c ziemlich hoch, beide ergeben entsprechend kleine k-Werte.

Nr. 332: 10 Minuten nach dem Ansetzen im Kühler keine Styroltröpfchen mehr wahrnehmbar und Bildung eines merklich viskosen Latex. Wasser und Styrol zugesetzt. Die weitere Polymerisation verläuft auffallend langsam und ist erst nach 4 Stunden beendet.

Nr. 329: Innerhalb 15 Minuten Verschwinden der Styroltröpfchen und Bildung eines Latex, dieser nach weiteren 5 Minuten merklich viskos. Zugabe von Wasser und Styrol. Nach weiteren 15 Minuten stürmische Polymerisation unter spontanem Aufkochen. Es entsteht diesmal als Latex II eine Paste. Diese heftige Reaktion trat bei keinem der anderen Ansätze ein und ist auf den besonders hohen Styrolgehalt (s. o.) dieses Latex II zurückzuführen. Er ist in Wasser aber mühelos und glatt zerteilbar und wurde sofort zu 1 Liter verdünnt. Die Angaben für Latex II von Nr. 329 in Tabelle 2 beziehen sich auf die Paste vor dem Zerteilen in Wasser.

Bei Versuch 333 ist die Emulgatorkonzentration c_I in der wäßrigen Phase so gewählt, daß sie zwischen der von Versuch 335 und 332 mit $k = 17{,}5 \cdot 10^{16}$ und $11{,}5 \cdot 10^{16}$ liegt. Der für Nr. 333 gefundene k-Wert $14{,}4 \cdot 10^{16}$ ordnet sich gut ein. Als der Ansatz I deutlich dickflüssig zu werden begann, erfolgte sofort der Wasserzusatz. Nach einer Stunde war die Polymerisation beendet.

Die Versuche 335, 333, 337, 329 und 350 sind mit neu hergestelltem Natriumoleat und Ammonpersulfat ausgeführt. Diese beiden neuen Präparate lieferten in zwei normalen Ansätzen 334 und 349 die k-Werte $26{,}1 \cdot 10^{16}$ und $22{,}3 \cdot 10^{16}$. Sie liegen also nur wenig höher als bei dem in den anderen Versuchen benutzten Oleat und Persulfat.

Tabelle 3 gibt eine Zusammenstellung der Ergebnisse aller Natriumoleat-Styrol-Polymerisationen der III. und der vorliegenden Mitteilung, geordnet nach steigendem c. Die Werte der Mitteilung III sind mit L, die der vorliegenden Mitteilung mit N bezeichnet, Versuche nach der 2-Stufenmethode sind durch * gekennzeichnet. Es ergibt sich folgendes: In dem Konzentrationsbereich von c_k gleich rd. 0,5 bis c_R gleich rd. 5 ist k konstant und am höchsten, im Mittel $\bar{k} = 21{,}06 \cdot 10^{16}$. Unterhalb der kritischen Konzentration c_k und oberhalb der Konzentration c_R sinken die k-Werte ab. Dabei macht es keinen Unterschied, weder ob nach der 1- oder 2-Stufenmethode gearbeitet wird, noch ob bei der Anwendung der 2-Stufenmethode vor dem nachträglichen Zusatz von Wasser und ev. Styrol zum Latex I dieser nur mehr oder weniger zähflüssig oder eine Paste war.

Der konstante Maximal-Wert von $\bar{k}$ gleich $21 \cdot 10^{16}$ im Bereiche von c_k bis c_R bedeutet, daß hier bei der Emulsionspolymerisation pro Gramm Seife immer $21 \cdot 10^{16}$ Latexteilchen entstehen und daß in diesem Bereich die Seife am wirksamsten ist. Den

Tabelle 3

Natriumoleat-Styrol-Latices. Zusammenstellung aller Messungen

Nr.	c	$k \cdot 10^{-16}$	Nr.	c	$k \cdot 10^{-16}$
L 61	0,00937	6,3	N 334	1,428	26,1
L 60	0,00937	5,2	L 52	1,562	21,6
L 59	0,0937	3,2	N 11	1,588	25,2
L 58	0,312	11,4	N* 327	1,787	22,5
L 57	0,468	17,4	L 51	1,872	20,3
L 56	0,625	20,5	N 13	1,897	18,2
L 55	0,781	20,0	L 50	2,187	21,9
L 48	0,937	20,4	N* 337	2,495	19,6
L 54	0,937	20,6	L 49	2,500	20,9
N 12	0,975	21,0	N* 336	4,052	20,7
N 18	0,995	21,3	N* 335	5,036	17,5
N* 326	1,120	19,8	N* 333	7,310	14,4
L 53	1,250	19,9	N* 332	9,683	11,5
N 20	1,277	21,2	N* 324	12,39	10,8
N 19	1,296	23,0	N* 325	12,95	7,7
N* 328	1,413	23,5	N* 329	13,00	10,9
N 349	1,423	22,3	N* 350	13,17	8,8

Grund hierfür haben wir schon früher darin gesehen, daß — im Gegensatz zum Gebiet unterhalb der kritischen Konzentration c_k — die Seife im Gebiet oberhalb der kritischen Konzentration vornehmlich mizellar gelöst und daher keimwirksam ist.

Zu erklären bleibt das Absinken von k oberhalb c_R gleich 5. Nahe liegt die Annahme, daß bei Konzentrationen oberhalb 5% die Seife merklich grobteiliger dispergiert ist, also pro Gramm Seife weniger Seifenkeime geliefert werden.

Diese Auffassung findet eine Stütze durch Untersuchungen von K. Hess, W. Philippoff und H. Kiessig (4) sowie von J. Stauff (5). Danach werden die bei Seifenlösungen oberhalb einer gewissen Konzentration beobachteten Röntgeninterferenzen auf die Gitterstruktur der Seifenmizellen zurückgeführt. Nach dem Vorhergehenden setzt nun die Mizellbildung bei der kritischen Konzentration c_k ein. Man sollte also erwarten, daß auch schon bei dieser Konzentration c_k die Röntgeninterferenzen anfingen sichtbar zu werden. In Wirklichkeit ist das aber erst der Fall bei einer erheblich höheren Konzentration c_R, der sogenannten „röntgenographischen Mizellbildungskonzentration", wie z. B. aus folgenden Werten hervorgeht:

	c_k	c_R
Natriumtetradecylsulfat (75°)	0,1%	3,3%
Natriumlaurat (75°)	0,7%	4,5—5,6%

Nun können Röntgeninterferenzen auf der Platte nur sichtbar werden, wenn in den vorliegenden Mizellen eine genügende Zahl Netzebenen, also Schichten gerichteter Seifenmolekeln, vorhanden sind. Diese Netzebenenzahl in einer Mizelle wird nicht schon bei c_k, sondern erst bei c_R erreicht, also nicht bei der kritischen Konzentration, sondern bei der „röntgenographischen Mizellbildungskonzentration". In dem Konzentrationsbereich von c_k bis c_R sind in der Seifenlösung „Kleinmizellen" (Röntgeninterferenzen nicht erkennbar), oberhalb c_R „Großmizellen" (Röntgeninterferenzen erkennbar) vorhanden. Bei Lösungen von reinem Natriumoleat fanden Hess, Philippoff und Kiessig (4) c_R gleich 4 bis 5 Gewichtsprozent. Bei 4 bis 5 Gewichtsprozent fangen aber nach unseren obigen Messungen (s. Tab. 3) bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Natriumoleat auch die k-Werte an abzusinken. Der oben gezogene Schluß, dieses auf eine Verminderung des Dispersitätsgrades der Seife zurückzuführen, findet also durch die Messungen von Hess, Philippoff und Kiessig eine quantitative Bestätigung.

Die folgenden Versuche beschäftigen sich erneut mit der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Nekal. In ihnen soll vor allem geprüft werden, ob wie beim Natriumoleat auch beim Nekal im Gebiet hoher Emulgatorkonzentration ein Absinken der k-Werte eintritt. Angewandt wurde das Präparat Nekal BXG II der II. Mitteilung. Die Versuche schließen sich also an die der Tabelle 5 der Mitteilung II an und an die auf Nekal BXG II der Tabelle 8, Mitteilung III bezüglichen.

Das verwandte Ammonpersulfat war, wie bei der Emulsionspolymerisation mit Natriumoleat angegeben, besonders sorgfältig gereinigt. Beim Ansetzen der Versuche kam zunächst das Nekal, dann das Wasser in den Reaktionskolben. Darauf wurde unter schwachem Erwärmen gelöst, nach Abkühlen auf Zimmertemperatur das Persulfat zugegeben, in Lösung gebracht, wenige Minuten später das Styrol zugesetzt und unmittelbar danach der Ansatz durch ein vorgewärmtes Wasserbad auf 80° gebracht und gehalten. Ein genaues Einhalten der Versuchsbedingungen ist für die Reproduzierbarkeit der Versuche wesentlich.

Tabelle 4 gibt die Versuchsdaten. Die drei ersten Versuche 339*, 343* und 344* sind nach dem 2-Stufenverfahren ausgeführt mit einer nachträglichen Zugabe von je 100 Gramm Wasser, alle andern sind normale Ansätze. Die sieben Versuche 68 bis 74 stammen aus einer gemeinsam mit R. Niewind (6) in anderem Zusammenhang ein Jahr später angestellten Untersuchung; sie zeigen die gute Reproduzierbarkeit der Messungen. Unter E_s ist die Einwaage an Nekal BXG II angegeben. Dabei ist zu berücksichtigen, daß das in der vorliegenden Untersuchung eingewogene Präparat Nekal BXG II nach Mitteilung II nur 82,39% reines Nekal enthält. Bei den Versuchen in Tabelle 4 beträgt also die Einwaage an reinem Nekal

$$E = 0{,}8239 \cdot E_s. \quad \text{Aber } G = S + E_s + W + U$$

Tabelle 5 ist eine Zusammenstellung der Ergebnisse der vorliegenden Untersuchung und der der obenerwähnten mit demselben Präparat Nekal BXG II ausgeführten Versuche der Mitteilung II, Tabelle 5 bzw. der Mitteilung III, Tabelle 8, geordnet nach steigender Konzentration c. Versuche nach der 2-Stufenmethode sind wieder durch * gekennzeichnet. Die Versuche gemeinsam mit Neveling mit N, gemeinsam mit Niewind mit Ni, gemeinsam mit Jürgen-Lohmann (II. und III. Mitteilung) mit L bezeichnet.

Tabelle 4

Nekal BXG II-Styrol-Latices

Nr.	S	E_s	W	U	σ_L	$\nu_L \cdot 10^{-16}$	$\nu \cdot 10^{-16}$ II	$\nu \cdot 10^{-16}$ I	c II	c I	$k \cdot 10^{-16}$	A
339*	49,88	1,0504	19,62	0,1060	22,2	0,50	0,46	1,10	0,716	4,157	0,91	69,2
343*	49,96	1,5470	50,00	0,1170	23,5	12,6	12,4	24,5	0,840	2,469	19,6	93,1
344*	55,12	1,8176	50,00	0,1471	26,5	12,0	12,0	23,2	0,985	2,882	16,6	99,5
340	26,19	0,4415	50,00	0,1171	32,7	16,3	16,0		0,719		33,8	93,8
341	29,94	0,7672	50,00	0,1114	35,1	16,4	15,9		1,242		20,3	91,9
342	54,26	2,1385	100,00	0,1666	28,1	18,6	16,9		1,722		15,0	73,7
345	82,92	4,4795	100,00	0,1485	41,5	22,8	21,7		3,527		11,0	89,5
346	41,98	2,4697	50,00	0,1252	44,3	18,5	18,5		3,869		8,6	99,6
362	43,57	1,7084	50,00	0,1110	45,0	21,6	21,3		2,716		14,4	97,3
68	54,60	0,6174	80,00	0,2532	36,06	12,77	11,92		0,629		31,75	83,5
69	50,05	0,9033	90,00	0,2542	34,72	15,82	15,65		0,816		29,70	96,9
70	50,05	0,7891	90,00	0,2498	33,24	14,07	13,60		0,714		29,52	90,6
71	50,05	0,7729	90,00	0,2530	35,00	14,64	14,53		0,699		32,20	97,9
72	50,05	0,9822	90,00	0,2541	34,21	17,24	16,92		0,887		29,55	94,8
73	50,05	1,1069	89,00	0,2536	34,72	20,30	20,01		1,009		30,82	96,0
74	50,05	1,2361	89,00	0,2529	33,64	21,03	20,41		1,125		28,18	91,7

Tabelle 5

Nekal BXG II-Styrol-Latices. Zusammenstellung aller Messungen

Nr.	c	$k \cdot 10^{-16}$	Nr.	c	$k \cdot 10^{-16}$
L 21	0,301	10,6	L 24	0,889	27,7
L 20	0,325	23,6	L 25	0,899	27,5
L 18	0,475	30,1	L 23	0,960	30,9
L 19	0,479	29,9	Ni 73	1,009	30,8
Ni 68	0,629	31,7	Ni 74	1,125	28,2
L 17	0,643	32,2	N 341	1,242	20,3
L 29	0,652	30,0	L 22	1,297	28,2
Ni 71	0,699	32,2	N 342	1,722	15,0
Ni 70	0,714	29,5	N* 343	2,469	19,6
L 28	0,719	29,5	N 362	2,716	14,4
N 340	0,719	33,8	N* 344	2,882	16,6
L 26	0,799	29,3	N 345	3,527	11,0
L 27	0,800	28,3	N 346	3,869	8,6
Ni 69	0,816	29,7	N* 339	4,167	0,91
Ni 72	0,887	29,5			

Es ergibt sich folgendes: Bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Nekal BXG II steigt wie bei der Emulsionspolymerisation des Styrols mit Natriumoleat mit zunehmender Konzentration c des Emulgators im Dispersionsmittel die pro Gramm des eingesetzten Emulgators gebildete Teilchenzahl $k = \nu/e$ zunächst an, erreicht dann einen in dem Konzentrationsbereich von etwa 0,4 bis 1,3 konstant bleibenden Maximalwert und sinkt bei höheren Konzentrationen wieder ab. Der Mittelwert für k im Gebiete der Konstanz beträgt $\bar{k} = 29{,}95 \cdot 10^{16}$ (bei der Mittelbildung ist der herausfallende k-Wert von Nr. 341 weggelassen), während in Mitteilung III, Tabelle 8 der Mittelwert $\bar{k}$ zu $29 \cdot 10^{16}$ gefunden wurde.

Ein Trübungsgebiet oberhalb einer bestimmten Konzentration c_k wie bei Natriumoleatlösungen war bei Nekallösungen nicht erkennbar.

Als dritten Emulgator benutzten wir Natriumlaurat.

Das verwandte Präparat, hergestellt durch Neutralisieren von reinster Laurinsäure mit Natronlauge, hatte einen Schmelzpunkt zwischen 255° und 259° (nach Krafft (7) zwischen 255° und 260°). Wegen seiner geringen Lösungsgeschwindigkeit wurde das Laurat bei 70° bis 80° in Lösung gebracht und in der abgekühlten Lösung das sorgfältig gereinigte Ammoniumpersulfat aufgelöst. Im übrigen war die Behandlung des Ansatzes dieselbe wie bei den Natriumoleat-Latices. Polymerisationstemperatur 80°:

Zwei Ansätze mit rund 33 % Styrol und 1 % Natriumlaurat führten wegen zu hohen relativen Gehaltes an Emulgator zu amikroskopischen, also im Ultramikroskop nicht auszählbaren Latices. Die Daten für die übrigen teils nach der normalen, teils nach der 2-Stufenmethode hergestellten Sole, bereits nach steigendem c geordnet, zeigt Tabelle 6. Versuche nach der 2-Stufenmethode sind wieder durch * gekennzeichnet. Von diesen enthielten Nr. 295 und 300 einen nachträglichen Zusatz von je 50, die übrigen von je 100 Gramm Wasser.

Zeitlich folgte auf Versuch 299 Versuch 298 mit einer um nur 0,05 höheren Konzentration, aber einem überraschend plötzlichen Anstieg des Wertes k auf mehr als das 10fache. Es wurden deshalb in diesem engen Konzentrationsintervall noch die vier Versuche 370 bis 368 ausgeführt, die den schnellen Anstieg bestätigten. Versuch 370 fällt aus der Reihe. Diese Unregelmäßigkeit hängt vielleicht mit der oben erwähnten auffallend geringen Lösungsgeschwindigkeit des Natriumlaurats

Tabelle 6

Natriumlaurat-Styrol-Latices

Nr.	S	E	W	U	σ_L	$\nu_L \cdot 10^{-16}$	$\nu \cdot 10^{-16}$ II	$\nu \cdot 10^{-16}$ I	c II	c I	$k \cdot 10^{-16}$	A
292	30,12	0,3166	60,00	0,1032	2,49	0,375	0,257		0,524		0,734	5,12
356	18,99	0,3638	50,00	0,1271	22,23	1,16	1,084		0,721		2,07	76,0
293	18,88	0,3647	50,00	0,1246	14,9	1,55	1,326		0,723		2,52	46,8
299	30,81	0,4753	50,00	0,0954	34,0	1,69	1,591		0,940		2,72	84,6
370*	43,10	0,4801	50,00	0,0815	22,2	7,22	7,214	14,92	0,319	0,950	29,1	99,7
367*	42,86	0,4849	50,00	0,1454	21,9	3,07	3,060	6,333	0,322	0,958	12,2	98,6
369*	43,26	0,4914	50,00	0,0730	22,1	6,89	6,871	14,19	0,326	0,972	27,1	98,7
368*	42,33	0,4957	50,00	0,0911	21,6	7,80	7,766	16,12	0,329	0,980	30,2	98,0
298	31,25	0,5003	50,00	0,0878	38,4	18,2	18,26		0,989		29,9	100,0
297	31,09	0,5837	50,00	0,0856	36,4	20,6	20,07		1,152		28,1	93,3
296	32,97	0,6372	50,00	0,0710	38,1	23,0	22,52		1,257		29,6	94,7
295*	44,45	0,8073	50,00	0,1051	30,2	16,1	16,01	24,40	0,800	1,586	28,8	98,2
300*	37,02	0,8238	50,00	0,0667	26,2	18,1	17,94	28,14	0,816	1,619	30,0	96,8

zusammen, die eine Auflösung des Emulgators und somit eine Herstellung der Ansätze unter stets genau denselben Bedingungen erschwert.

Zweifellos steigen aber wie beim Natriumoleat und Nekal BXG II auch beim Natriumlaurat die Werte $k = \nu/c$ bei niedrigen Konzentrationen des Emulgators erst an und bleiben dann in einem höheren Konzentrationsbereich konstant.

Beim Natriumoleat begann dieser Bereich bei der kritischen Konzentration (s. Mitt. III). Nach den letzten Angaben von Ekwall (8) liegt die kritische Konzentration des Natriumlaurats im Mittel bei 0,029 Molen i.l., also bei $c = 0{,}64$ g in 100 cm³, und das daran anschließende Konzentrationsgebiet erstreckt sich nach Ekwall bis etwa 0,06 Mol i.l., also bis etwa $c = 1{,}33$ g in 100 cm³. In diesem Konzentrationsgebiet, nämlich oberhalb $c =$ rd. 0,95, gehen auch unsere k-Werte zum konstanten Maximalwert über.

Dieser beträgt aus den sieben letzten Werten der Tabelle 6 im Mittel $\bar{k} = 29{,}10 \cdot 10^{16}$.

Bezüglich des Vergleiches mit den Angaben von Ekwall sei darauf aufmerksam gemacht, daß unsere Ansätze nicht vor CO_2 geschützt waren und noch Persulfat enthielten.

Zusammenfassung

In Latices, hergestellt durch Emulsionspolymerisation von Styrol in Gegenwart von Natriumoleat, Nekal und Natriumlaurat wurde ultramikroskopisch die Teilchenzahl bestimmt und die Auffassung von der Keimwirkung der Emulgatoren bestätigt. Dabei konnte auch das Gebiet hoher Emulgatorkonzentrationen durch Anwendung eines 2-Stufenverfahrens erfaßt werden. Beim Natriumoleat steigt k, die pro Gramm Emulgator gebildete Teilchenzahl, mit zunehmender Emulgatorkonzentration c zunächst bis zur Konzentration c_k rasch an, erreicht dann ein über ein gewisses Konzentrationsintervall konstant bleibendes Maximum und sinkt oberhalb der Konzentration c_R wieder ab. Wie c_k mit der kritischen Konzentration, so fällt c_R mit der röntgenographischen Mizellbildungskonzentration zusammen; im Gebiet von c_k bis c_R bestehen die Seifenkeime vorwiegend aus Kleinmizellen, oberhalb c_R aus Großmizellen. Ebenso verhält sich der Emulgator Nekal. Vergleichswerte von c_k und c_R wie beim Natriumoleat liegen hier nicht vor; alle Nekallösungen im Konzentrationsbereich unserer Messungen sahen gleichmäßig ungetrübt aus. Das bis zu einer niedrigeren Konzentration untersuchte Natriumlaurat ergab wie die beiden anderen Emulgatoren ebenfalls oberhalb einer bestimmten Konzentration eine konstante maximale Teilchenzahl pro Gramm Emulgator. Diese Konzentration liegt wieder wie beim Natriumoleat in dem Assoziationsbereich sogleich oberhalb der von Ekwall für Natriumlaurat angegebenen kritischen Konzentration. Nach den Ergebnissen der vorliegenden und unserer früheren Mitteilungen entstehen in dem Konzentrationsbereich mit konstantem und maximalem k im Mittel beim Natriumoleat $21{,}1 \cdot 10^{16}$, beim Natriumlaurat $29{,}1 \cdot 10^{16}$, beim Nekal $30{,}0 \cdot 10^{16}$ Teilchen pro Gramm Emulgator.

Literatur

1) Wintgen, R. und G. Sinn, Kolloid-Z. **122**, 103 (1951), I. Mitt.; Wintgen, R. und L. Jürgen-Lohmann, Kolloid-Z. **122**, 144 (1951), II. Mitt.; **122**, 148 (1951), III. Mitt.

2) Wintgen, R., Kolloid-Z. **124**, 141 (1951). IV. Mitt.

3) Neveling, K., Dissertation (Köln 1951).

4) Hess, K., W. Philippoff und H. Kiessig, Kolloid-Z. **88**, 40 (1939).

5) Stauff, J., Kolloid-Z. **89**, 224 (1939); **96** 244 (1941); Naturw. **27**, 213 (1939); Kolloidchemisches Taschenbuch (Leipzig 1948), S. 154.

6) Niewind, R., Dissertation (Köln 1952).

7) Krafft, F., Ber. **32**, 1589 (1899).

8) Ekwall, P., Kolloid-Z. **136**, 37 (1954).

Aus den Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG., Forschung Abt. V — Oberbruch

Die Strukturviskosität von Viskose

Von J. Schurz)*

Mit 7 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juli 1954)

Einleitung

Über die Strukturviskosität der Viskose existieren verschiedene Arbeiten (1). Wenn wir in dieser Richtung ebenfalls Versuche anstellten und diese hier auszugsweise mitteilen, so geschieht dies aus der Erwägung heraus, daß bei einem so komplexen Gegenstand, wie es die Rheologie konzentrierter Lösungen von makromolekularen Stoffen ist, die Erbringung von möglichst ausführlichem experimentellen Material erstes Gebot ist. Außerdem scheinen uns die Arbeiten der älteren Autoren in mancher Hinsicht ergänzungsbedürftig, so wurde z. B. der Wendepunkt der Fließkurven nicht erreicht. Da wir der Ansicht sind, daß dem Wendepunkt der Fließkurve eine wesentliche Rolle zukommt, haben wir getrachtet, ihn für unsere Viskosen zu erfassen, wodurch zugleich eine zuverlässigere Abschätzung der konstanten Endviskosität bei hohen Schubspannungen (η_∞) ermöglicht wird.

In einer vorangegangenen Arbeit (2) wurde versucht, die Strukturviskosität von Viskosen durch eine einzige Zahl darzustellen. Wir fanden, daß es wohl möglich ist, quantitative Zusammenhänge zwischen dieser einen Zahl (dem Steigungsmaß der log η/τ Darstellung $= \Delta\eta$) und den analytischen Kenngrößen einer Viskose aufzufinden, daß dabei jedoch die Feinheiten der Fließkurve verloren gehen. Es scheint, daß eine Zahl nicht ausreicht, um das Fließverhalten eines Systems genügend zu kennzeichnen, zu welchem Schluß auch Meskat (3) kam.

Wir wollen nun in dieser Arbeit die vollständigen Fließkurven von verschiedenen Viskosen genauer diskutieren, um zu sehen, ob man dabei zu Schlüssen kommt, die weiter führen als einerseits das schon aus älteren Arbeiten Bekannte und andererseits das in der zitierten eigenen Arbeit Gefundene.

Die Fließkurven-Darstellung

Wir wählten in dieser Arbeit die Fließkurvendarstellung, wie sie von Philippoff in seinen Arbeiten verbreitet wurde (4), also die Auftragung des mittleren Geschwindigkeitsgefälles D gegen die maximale Schubspannung τ im doppelt logarithmischen Netz. Hierbei ist wie üblich:

$$\tau = \frac{r \cdot p}{2\,l}\ (\mathrm{dyn/cm^2});\quad D = \frac{4\,V}{\pi\, r^3\, t}\ (\mathrm{sek^{-1}})$$

l : Länge der Kapillare
r : Radius der Kapillare
p : treibender Druck
V : Durchflußvolumen
t : Durchflußzeit

Die Fließkurve gibt uns also die Funktion:

$$\log D = f\,(\log \tau)$$

Bezeichnet man die Steigung der Fließkurve f' (log τ) als ihre Schlüpfrigkeit σ, so gilt:

$$\sigma = \frac{d \log D}{d \log \tau} = \frac{\tau}{D} \cdot \frac{d\,D}{d\,\tau}$$

Wenn man weiterhin eine totale Viskosität $\eta = \tau/D$ und eine differentielle Viskosität $\eta' = d\tau/dD$ definiert (Umstätter), so ist ferner:

$$\sigma = \eta/\eta'$$

Im Wendepunkt der Fließkurve ist σ maximal. Die dort herrschenden D- und τ-Werte wollen wir nach Umstätter als das kritische Geschwindigkeitsgefälle $\hat{D}$ und die kritische Schubspannung $\hat{\tau}$ bezeichnen. Die Anfangs- und Endbereiche der Fließkurve (Gerade mit 45° Steigung) geben uns bekanntlich die konstanten, von Philippoff als η_0 und η_∞ bezeichneten Anfangs- und Endviskositäten des Systems.

Die Ermittlung von η_0 und η_∞

Als η_0 haben wir stets den Wert der Kugelfallviskosität genommen, der sich stets gut in unsere η/τ-Kurven einpaßte (2). Eine Berechnung von τ bzw. D ist für den Kugelfall nach unserem jetzigen Wissen exakt nicht möglich. Man kann jedoch ein maximales Geschwindigkeitsgefälle angeben (4):

$$\left(\frac{du}{dR}\right)_{max} = \frac{v}{R - r}$$

v : Fallgeschwindigkeit der Kugel
r : Radius der Kugel
R : Radius des Fallrohres

*) Neue Anschrift: Institut für theor. u. phys. Chemie Universität Graz.

und daraus nach $\tau = \eta\ (du/dR)_{max}$ eine maximale Schubspannung τ bei bekannter Viskosität errechnen:

$$\tau = \frac{\eta\, l}{t\,(R-r)} \qquad \begin{matrix} l: \text{Länge des Fallrohres} \\ t: \text{Fallzeit} \end{matrix}$$

Nach dieser Formel erhält man für unsere Messungen an Viskose τ-Werte von der Größenordnung 10; und es erscheint uns durchaus plausibel, daß die hierbei gemessenen Viskositäten dem η_0 entsprechen. Offen bleibt jedoch die Frage, wie weit sich das Gebiet von η_0 erstreckt. Auf Grund der Messungen von Philippoff (5) schließt Hermans (6), daß η_0 für Viskosen (4—10% Zellulose) bis etwa 250 dyn/cm² reicht. Auf der anderen Seite weisen Herrent und Mitarbeiter (7) darauf hin, daß sie bei ihren Messungen keine konstante Viskosität feststellen konnten, auch nicht bei Schubspannungen so klein wie 2—10 dyn/cm². Wir haben leider in dem Gebiet bisher noch keine Messungen durchgeführt, doch kann hier vorweggenommen werden, daß unsere Kugelfallmessungen mit Kugeln verschiedenen Durchmessers (0,5 bis 10 mm) durchwegs konstante Viskosität ergaben. Obwohl es uns eindeutig gelungen ist, den Wendepunkt der Fließkurven experimentell zu erreichen, so ist für η_∞ dennoch nur eine Abschätzung, nie aber eine exakte Bestimmung möglich; es liegt für alle Viskosen bei ungefähr 0,1—0,5 Poise. Wo eine Abschätzung einigermaßen wahrscheinlich erschien, haben wir die η_∞-Werte in den Abbildungen mit angegeben.

Experimentelles

Die Messungen wurden im Umstätter-Strukturviskosimeter durchgeführt, das durch einen Thermostaten auf 25° C gehalten wurde. Zur Anwendung kamen Kapillaren von 10 cm Länge und 0,2—1,6 mm Durchmesser. Der Fremddruck (bis zu 100 atü) wurde einer Stickstoffbombe entnommen; an Stelle des Druckbalgens nach Umstätter wurde in der Druckbombe des Viskosimeters ein einfaches V4A-Gefäß verwendet, in das die Kapillaren eintauchten. Die Viskosen wurden vor der Messung in der betrieblich üblichen Weise filtriert und entlüftet. Die Hagenbach-Couette-Korrektur erwies sich als vernachlässigbar klein. Sämtliche Viskositätswerte sind in Poise angegeben.

Der Einfluß des Polymerisationsgrades (DP) auf die Fließkurve

Umstätter (8) hat unsere Aufmerksamkeit darauf gelenkt, daß zwischen dem Wendepunkt der Fließkurve und der Teilchengröße des Systems ein Zusammenhang besteht; das kritische Geschwindigkeitsgefälle $\hat{D}$ soll um so niedriger liegen, je höher das Teilchengewicht ist. Messungen Edelmanns (9) an Zellulosenitrat illustrieren dies, und unsere Messungen an Kautschuk im Vergleich mit Literaturwerten (10) zeigen dasselbe. Wir wollen daher als erstes untersuchen, wie diese Verhältnisse bei Viskosen liegen.

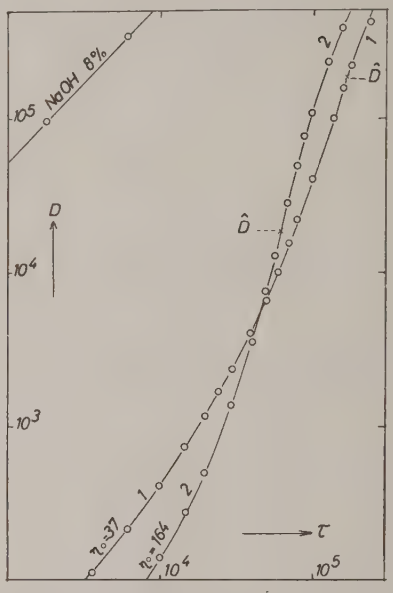


Abb. 1. Fließkurven von zwei Viskosen mit verschiedenem DP (Kurve 1 : DP = 320; Kurve 2 : DP = 510)

Abb. 1 zeigt die Fließkurven bei zwei betrieblichen Viskosen (Zell. ~ 7,5%, NaOH ~ 7,5%) mit verschiedenem DP (Kurve 1 : DP = 320; Kurve 2 : DP = 510) Man erkennt einwandfrei, wie höherem DP ein niedriges $\hat{D}$ entspricht; nämlich dem DP 320 ein $\hat{D}$ von $1{,}8 \cdot 10^5$ und dem DP 510 ein $\hat{D}$ von $1{,}8 \cdot 10^4$ sek^{-1}. Immerhin waren in diesen Viskosen die Lösungszustände nicht ganz identisch. Daher haben wir aus drei verschiedenen Zellstoffen im Einstufenviskosierverfahren (11), das bekanntlich völlig ohne Vorreife arbeitet, Viskosen hergestellt und deren Fließkurven aufgenommen. Abb. 2 zeigt die Ergebnisse, die wesentlichen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1

Viskosezusammensetzung	DP	η_0 (Kugelfall)	$\hat{D}$	Kurve in Abb. 2
4% Cellulose 10% NaOH	470	3,2	$2{,}6 \cdot 10^5$	1
	700	11,3	$6{,}5 \cdot 10^4$	2
	984	18,7	$8{,}5 \cdot 10^3$	3

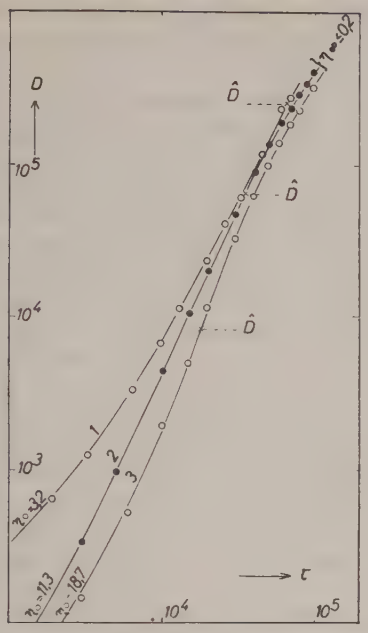


Abb. 2. Fließkurven von drei Einstufenviskosen mit verschiedenem DP. (Kurve 1 : DP = 470; Kurve 2 : DP = 700; Kurve 3 : DP = 984)

Wiederum entspricht höherem DP sehr deutlich ein kleineres $\hat{D}$. Es hat also den Anschein, daß für ein gegebenes System in der Tat der Wendepunkt der Fließkurve mit seiner Ordinate $\hat{D}$ bei um so kleinerem D-Wert liegt, je größer das Teilchengewicht des gelösten Stoffes ist.

Der Einfluß der Zellulosekonzentration auf die Fließkurve

Es erscheint nunmehr also auch durch unsere Messungen an Viskose bestätigt, daß größeres Teilchengewicht den Wendepunkt der Fließkurve nach kleinerem D verschiebt. Wenn wir es daher mit molekulardispersen Lösungen zu tun haben, so müßten wir erwarten, daß $\hat{D}$ unabhängig von der Konzentration ist. Dies fand auch Edelmann in der Tat für Zellulosenitrate in Aceton (9). Auf der anderen Seite gibt es aber auch Lösungen, in denen die gelösten Teilchen nicht Moleküle, sondern Molekülaggregate (Mizellen) sind; bei einer solchen mizellardispersen Lösung ist die Teilchengröße eine Funktion der Konzentration, das Musterbeispiel dafür sind die Seifen (12). Wenn dieser Lösungszustand vorliegt, könnte man erwarten, das auch das kritische Geschwindigkeitsgefälle $\hat{D}$ eine Funktion der Konzentration in dem Sinne ist, daß es bei steigender Konzentration kleiner wird, wie ja im allgemeinen höhere Konzentrationen einer mizellardispersen Lösung zu verstärkter Aggregation, also wachsender Teilchengröße führen. Es erschien interessant, diese Gedankengänge an unseren Viskoselösungen zu prüfen.

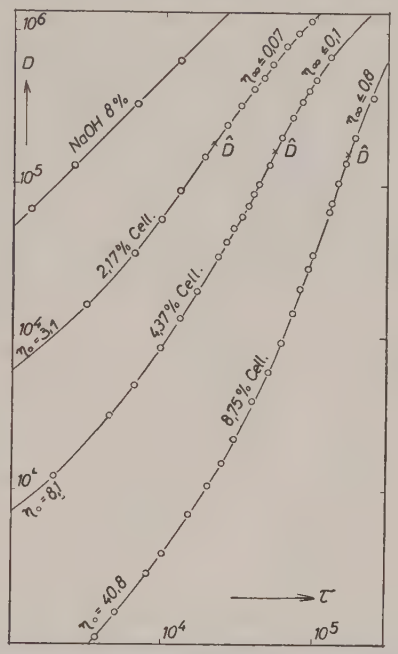


Abb. 3. Fließkurven einer Viskose niedriger Zähigkeit bei verschiedenen Zellulosekonzentrationen

Abb. 3 zeigt die Fließkurven von drei verschiedenen Konzentrationen einer Viskose geringer Zähigkeit. Der Wendepunkt der Fließkurven ist offensichtlich unabhängig von der Konzentration, seine absolute Höhe entspricht durchaus den Werten, die wir schon früher an derartigen Viskosen gefunden hatten. Das ganz leichte Ansteigen von $\hat{D}$ beim Übergang zu größerer Verdünnung entspräche zwar der Erwartung, doch halten wir den Effekt bei seiner Kleinheit nicht unbedingt für signifikant. Es ist jedoch zu bedenken, daß der DP von derartigen Viskosen recht klein ist ($\sim$ 250), und daß außerdem ihr NaOH-Gehalt ($\sim$ 8 %) der optimal lösenden Lauge entspricht (13), welche bekanntlich an sich schon weitgehende Dispergierung der gelösten Teilchen bedingt. Wenn wir daher einen deutlichen Effekt erhalten wollten, so mußten wir mit wesentlich höherem DP und einer von der optimalen verschiedenen NaOH-Konzentration arbeiten. Zu diesem Zweck haben wir aus einem Zellstoff mit hohem DP (DP = 792) in der Einstufen-

viskosierung (11) ohne Vorreife eine Viskose hergestellt. Diese Viskose, deren DP entsprechend nicht viel niedriger als der oben für den Zellstoff gegebene Wert war, wurde nun bei verschiedenen Zellulosekonzentrationen durchgemessen; die NaOH-Konzentration war stets 15%. Abb. 4

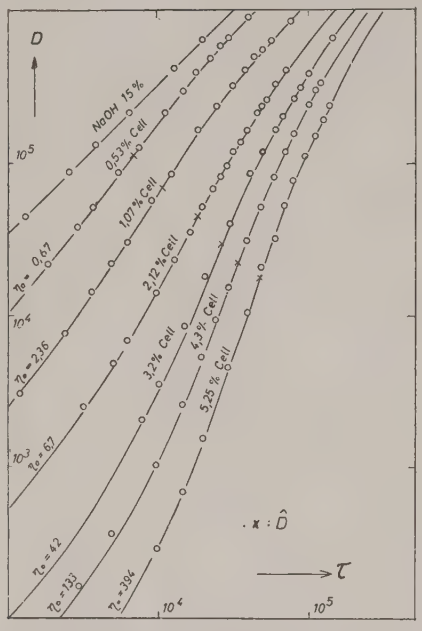


Abb. 4. Fließkurven einer Einstufenviskose von hohem DP bei verschiedenen Zellulosekonzentrationen

zeigt die Resultate. Man sieht nunmehr ganz deutlich, wie das kritische Geschwindigkeitsgefälle bei Verdünnung nach oben wandert. Einer Verdünnung von 5,25% auf 0,53% Zellulose entspricht ein Anstieg von $\dot{D}$ von $1{,}8 \cdot 10^4$ auf $1{,}2 \cdot 10^5$. Im Sinne der oben diskutierten Hypothese heißt das, daß das Teilchengewicht bei zunehmender Verdünnung absinkt.

Leider wissen wir zu wenig über den Zusammenhang zwischen Teilchengewicht und Wendepunkt der Fließkurve, um aus unseren Meßergebnissen quantitative Aussagen abzuleiten. Wir wollten hier nur aufzeigen, daß dieser Gesichtspunkt in der Diskussion von Fließkurven weiterführen kann. Allerdings wäre es nun nötig, die Hypothese: — größeres Teilchengewicht entspricht niedrigerem $\dot{D}$ — durch Experimente an möglichst verschiedenartigen Stoffen zu erhärten.

Die Koagulation der Viskose

Die messende Verfolgung der Koagulation läuft meist auf eine Beobachtung der Teilchengröße hinaus, indem man entweder im Verlauf der Koagulation die Zahl der pro Volumseinheit vorhandenen Teilchen direkt auszählt, oder indem man die Intensität des von ihnen gestreuten Lichtes mißt, oder indem man die Viskositätsänderung des Systems verfolgt, um nur einige wenige der möglichen Methoden aufzuzählen. Für konzentrierte Viskoselösungen kommt aus praktischen Gründen vorderhand nur die Messung rheologischer Eigenschaften des Systems in Frage, also etwa die Verfolgung der Elastizität, der Relaxation oder der Viskosität. Die Viskositätsmessungen sind am einfachsten, sagen aber leider auch am wenigsten. In der Regel nimmt bei der Koagulation stark solvatisierter Kolloide — und um ein solches handelt es sich bei der Viskose — die Viskosität zu. Die Schwierigkeit liegt in der Bestimmung eines exakten Koagulationsschwellenwertes; bei der in der Viskoseindustrie üblichen Reifebestimmung nach Hottenroth (14) wählt man als Endpunkt den Gelierungspunkt der Viskose. Eine Verbesserung dieser Methode schlägt vor, das Auftreten von Elastizität als Schwellenwert zu verwenden (15). Andere Methoden wurden zur Verfolgung der Viskosekoagulation erst vereinzelt herangezogen (16).

Bei unseren Messungen konnte der eigentliche Koagulationsvorgang naturgemäß nicht verfolgt werden, da bei Viskose die einmal eingeleitete Flockung in viel kürzerer Zeit vollendet ist, als man zur Aufnahme einer Fließkurve braucht. Wir haben daher den Vorgang der Viskosereife, der bekanntlich ebenfalls zur Selbstkoagulation führt, untersucht; und weiterhin führten wir Messungen an Viskosen mit verschiedenen Zusätzen von Koagulationsmitteln aus.

Der Einfluß des Reifevorganges

Der Vorgang der Viskosereife ist bekanntlich in der Hauptsache dadurch gekennzeichnet, daß Xanthogenatgruppen von den Zelluloseketten abgespaltet werden und daß — durch intramicellare Umxanthogenierung — die Verteilung der Xanthogenatgruppen gleichmäßiger wird. In γ-Zahlen (Anzahl von Xanthogenatgruppen je 100 Glukoseeinheiten) ausgedrückt heißt dies: die γ-Zahl sinkt ab und die γ-Zahl-Verteilungskurve wird schmäler. Die Abspaltung von Xanthogenatgruppen setzt OH-Gruppen frei, die durch ihre Aggregationstendenz die Koagulationsneigung erhöhen: die reifere Viskose koaguliert

leichter. Umgekehrt wirkt die Vergleichmäßigung der γ-Zahl-Verteilung: je gleichmäßiger die Xanthogenatgruppen über das Zellulosemolekül verteilt sind, desto schwerer koaguliert dieses, desto höher ist daher die Hottenroth-Reife bei gleicher γ-Zahl. Die übrigen Vorgänge bei der Viskosereife, wie das Ansteigen des gebundenen NaOH (ν-Wert nach Fink, Stahn und Matthes (17)) und damit Verschiebung der NaOH-Bilanz, zunehmende Bildung von Nebenprodukten und dgl., liegen außerhalb dieser Betrachtungen.

Wir haben nun eine betriebliche Viskose bis zum Zeitpunkt der Selbstkoagulation rheologisch verfolgt, indem wir täglich zweimal die Fließkurven aufnahmen. Es ergab sich eine Schar von geometrisch ähnlichen Kurven, die mit fortschreitender Reife nach höherer Viskosität (größeres τ bei gleichem D) verschoben erscheinen. Abb. 5 zeigt drei typische Vertreter aus

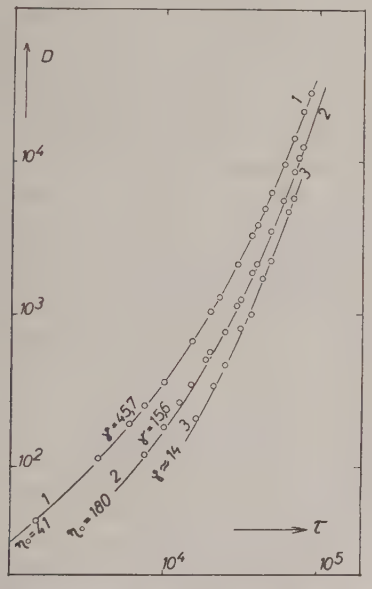


Abb. 5. Fließkurven einer Viskose im Verlauf der Nachreife. (Kurve 1 : $\gamma = 45{,}7$; Kurve 2 : $\gamma = 15{,}6$; Kurve 3 : $\gamma \sim 14$, bei Kurve 3 erfolgte während der Messung Selbstkoagulation)

dieser Kurvenschar, die Messung der letzten Kurve ($\gamma \sim 14$) ist unvollständig, da im Viskosimeter Selbstkoagulation erfolgte. Es fällt auf, daß sich die Form der Kurven während der Reife nicht geändert hat. Leider konnten die Messungen nicht bis zu so hohen Schubspannungen getrieben werden, um den Wendepunkt zu erfassen, so daß zur Frage einer eventuellen Teilchenvergrößerung nichts gesagt werden kann.

Zusatz von Koagulationsmitteln zur Viskose

In weiteren Experimenten wurden Koagulationsmittel als Lösungen der Viskose zugesetzt und nach gutem Mischen die Fließkurve aufgenommen. Die Viskose wurde stets vorher mit Wasser etwa 1 : 2 verdünnt, die Verdünnung wurde so eingestellt, daß wir nach Zusatz des Koagulators immer gleiche Volumina hatten. Als Koagulatoren wurden NH_4Cl (10 %) und NH_4Cl mit NaCl-Zusatz verwendet, wie es in der Viskoseindustrie üblich ist. Es muß dabei beachtet werden, daß NH_4Cl infolge seiner durch Hydrolyse sauren Reaktion auch in der Weise auf Viskose einwirkt, daß es einen Teil des NaOH neutralisiert und damit den Lösungszustand verändert.

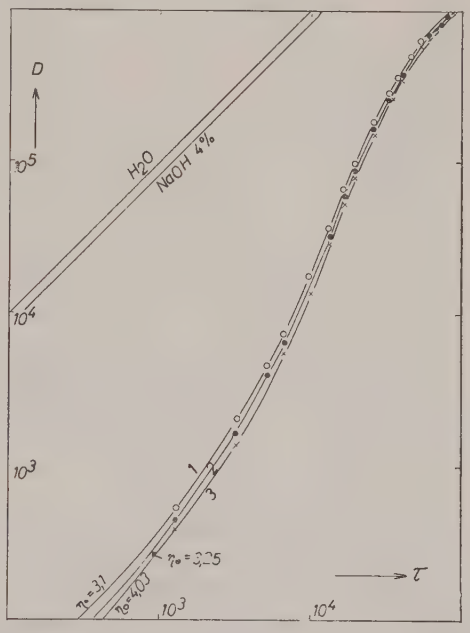


Abb. 6. Fließkurven einer Viskose nach Koagulationsmittelzusatz (Kurve 1: sofort, Kurve 2 : nach 24 Stunden, Kurve 3 : nach 30 Stunden)

Abb. 6 zeigt die Fließkurve einer betrieblichen Viskose, der 50 ml Koagulationsmittel zugesetzt wurden, wie sie sich unmittelbar nach dem Zusatz und 24 bzw. 30 Stunden später ergab. Dieser Versuch sollte zeigen, ob während der Alterung nach Zusatz des Koagulationsmittels etwas geschieht. Wie man sieht, entsprechen die auftretenden Änderungen im wesentlichen der Nachreife: die Fließkurve wird gegen höhere Viskosität verschoben, die Form aber bleibt im großen und ganzen gleich; das aus der Abbildung ersichtliche leichte

Absinken von $\dot{D}$ braucht nicht unbedingt signifikant zu sein, es würde auf eine geringe Teilchenvergrößerung mit zunehmender Reifezeit hindeuten. Man erhält den Eindruck, daß der Zusatz des Koagulationsmittels den Lösungszustand und damit die Reifegeschwindigkeit der Viskose geändert hat, ihre Flüssigkeitsstruktur jedoch nicht sehr.

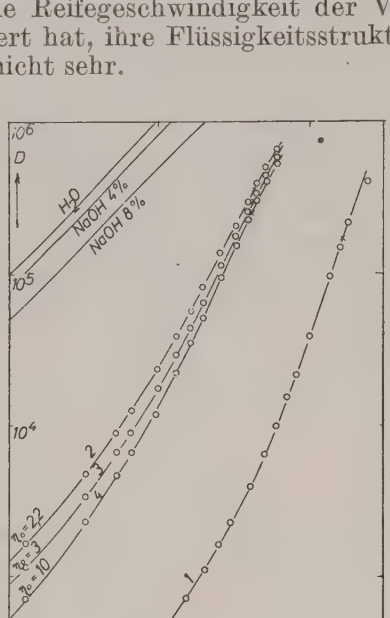


Abb. 7. Fließkurven einer Viskose nach Koagulationsmittelzusatz. (Kurve 1: normale Viskose; Kurve 2: nach Verdünnung 1 : 2 mit Wasser; Kurve 3: wie 2, mit Zusatz von 50 ml NH_4Cl — 10%; Kurve 4: wie 2, mit Zusatz von 75 ml NH_4Cl)

Abb. 7 gibt uns schließlich die Fließkurven einer betrieblichen Viskose bei verschiedenem Elektrolytzusatz. Kurve 1 zeigt die normale Viskose, ihr $\dot{D}$ ist, wie für diesen Viskosetyp üblich, etwa $2 \cdot 10^5$ sek^{-1}. Die Verdünnung 1 : 2 mit Wasser (Kurve 2) bewirkt, daß $\dot{D}$ auf etwa $4 \cdot 10^5$ erhöht wird, dies deutet auf einen veränderten Dispersionsgrad (Teilchenverkleinerung) infolge der Konzentrationsänderungen an Zellulose und NaOH. Wenn nun 50 ml (Kurve 3) bzw. 75 ml (Kurve 4) Koagulationsmittel zugesetzt werden, so beobachtet man ein geringfügiges Kleinerwerden von $\dot{D}$, das einer Zunahme der Teilchengröße entsprechen könnte. Also bewirkt der Zusatz von Koagulationsmittel unmittelbar höchstens eine geringe Aggregation oder aber eine so lockere, daß sie den Strömungskräften nicht standhält. Der Anstieg von η_0 dagegen ist wesentlich deutlicher. Wir können uns den Vorgang etwa so vorstellen, daß sich die Teilchen in bestimmter Weise ordnen, indem sie sich zu lockeren, größeren Aggregaten zusammenfinden, ohne sich aber zu binden. Es wäre ein Fernordnungszustand vorbereitet, der dann im Augenblick der Koagulation durch die Ausbildung fester Bindungen stabilisiert wird. Die eigentliche Koagulation, d. h. die Bildung großer, beständiger Aggregate bzw. eines zusammenhängenden Gelgerüstes wird wohl sehr rasch erfolgen; und man muß den Koagulationsmittel-Zusatz bzw. die Reife selbst als eine Vorbereitung zur Koagulation ansprechen, die bindungskräftemäßig keine großen strukturellen Änderungen in der Viskose bedingt; diese erfolgen erst während der sehr schnell verlaufenden Koagulation selbst.

Auf Grund dieser Ergebnisse schlagen wir daher für die physikalische Koagulation der Viskose folgenden Mechanismus vor: Im Verlauf der Nachreife durch Abspaltung von Xanthogenatgruppen oder bei Zusatz von Koagulationsmittel durch Änderung des Lösungszustandes (Solvatation, Zeta-Potential) wird die Affinität Lösungsmittel-Gelöstes vermindert (d. h. das Lösungsmittel wird schlechter). Dadurch schließen sich die gelösten Teilchen zu ganz lockeren Aggregaten zusammen. Diese weisen in vorgeschrittenem Zustand eine gewisse Fernordnung auf, jedoch ist diese instabil; sie widersteht zwar der Wärmebewegung der kinetischen Einheiten, doch kann sie z. B. durch starke hydrodynamische Kräfte zerstört werden. Die Teilchen sind sich noch nicht so nahe, daß die Abstoßungskräfte ganz überwunden werden und feste Bindungen (wohl in der Hauptsache H-Brücken) auftreten. Schließlich aber kommt der Augenblick, wo die Aggregationstendenz überwiegt: es tritt Koagulation ein. Nun schließen sich in sehr kurzer Zeit die Teilchen zu immer größeren Aggregaten zusammen, bis die ganze Flüssigkeit zum Gel erstarrt ist. Dabei wirkt die schon vorher bestehende lockere Ordnung als Bauplan: die Ziegel liegen gewissermaßen schon am rechten Platz, es braucht nur noch der bindende Mörtel dazwischen gegeben zu werden, damit die Mauer stabil wird. Vielleicht ist dies auch die Ursache dafür, daß es noch nicht gelang, aus Viskose ein röntgenographisch amorphes Koagulat zu erhalten.

Dieses Bild ist recht grob und die experimentelle rheologische Durchleuchtung des Koagulationsvorganges ist noch mangelhaft. Man müßte unbedingt auch das elastische Verhalten studieren, und zwar während des sehr kurzen eigentlichen Koagulationsvorganges selbst. Doch erscheint es jetzt schon wahrscheinlich, daß wesentliche Änderungen der Fließeigenschaften von Viskose während der Nachreife nicht eintreten (vgl. auch 5,7); diese geschehen vielmehr erst während der rasch verlaufenden Koagulation selbst.

Dem Vorstand der Vereinigten Glanzstoff-Fabriken AG. danke ich für die Erlaubnis zur Publikation dieser Ergebnisse.

Zusammenfassung

Es wurden die Fließkurven von Viskosen unter verschiedenen Bedingungen aufgenommen. Dabei ergab sich:

Der Wendepunkt der Fließkurve liegt bei umso geringerem Geschwindigkeitsgefälle, je größer das Teilchengewicht der Viskose ist.

Das Teilchengewicht der Viskosen von höherem DP ist stark von der Zellulosekonzentration abhängig; bei betrieblichen Viskosen mit geringem DP ist dieser Effekt nur gering.

Die Nachreife der Viskose bedingt keine wesentlichen Änderungen ihrer rheologischen Eigenschaften. Doch geht der eigentlichen raschen Koagulation die Ausbildung einer lockeren Ordnung voraus, die gleichsam als Bauplan für die Struktur wirkt, die sich bei der Koagulation ausbildet.

Literatur

1) Philippoff, W. und H. E. Krüger, Kolloid-Z. 88, 215 (1939); P. Herrent, A. Lude und F. Mouraux, Bull. Soc. Chim. Belg. **60**, 164 (1951); H. L. Bredee und J. de Booys, Kolloid-Z. **96**, 24 (1941).

2) Schurz, J., Das Papier (im Druck); Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure in Baden-Baden am 22. 6. 1954.

3) Meskat, W., Vortrag vor der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und -Ingenieure in Baden-Baden am 22. 6. 1954.

4) Philippoff, W., Viskosität der Kolloide (Dresden 1942).

5) Philippoff, W. und H. E. Krüger, Kolloid-Z. 88, 215 (1939).

6) Hermans, P. H., Physics and Chemistry of Cellulose (Amsterdam 1949).

7) Herrent, P., A. Lude und F. Mouraux, Bull. Soc. Chim. Belg. **60**, 164 (1951).

8) Umstätter, H., Strukturmechanik (Dresden 1948).

9) Edelmann, K., Kautschuk und Gummi **6**, WT 51 (1953).

10) Schurz, J., Österr. Chem. Z. (im Druck).

11) Jayme, G. und I. Wellm, Kolloid-Z. **107**, 163 (1944); **108**, 21 (1944); G. Jayme und F. Finck, Mell. Textilb. **26/27**, 155 (1945/46); R. Bartunek, Cell. Chem. **22**, 56 (1944).

12) Hess, K., W. Philippoff und H. Kießig, Kolloid-Z. 88, 40 (1939).

13) Bartunek, R., Kolloid-Z. **133**, 125 (1933).

14) Hottenroth, V., Chem. Zeit. **39**, 119 (1915).

15) Gernert, F., Kunstseide u. Zellwolle **23**, 80 (1941).

16) Tomberg, V., Kolloid-Z. **123**, 39 (1951).

17) Fink, H., R. Stahn und A. Matthes, Ang. Chem. **47**, 602 (1934).

Aus dem Laboratorium für Kunststoffe der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin-Adlershof

Zur Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen

Von Siegfried Kästner und Kurt Altenburg

Mit 12 Abbildungen

(Eingegangen am 15. Juli 1954)

1. *Einleitung*

Der Abbau von Kettenmolekülen hat mannigfaltige Ursachen. In zahlreichen Arbeiten wurde der Abbau auf Grund thermischer (1), chemischer (2) und mechanischer Wirkungen (3), sowie unter Einfluß von akustischen (4) und optischen Schwingungen (5) und Korpuskularstrahlen (6) experimentell untersucht*). Theoretische Arbeiten sind ebenfalls schon zahlreich durchgeführt worden. Hierbei hat vor allem die statistische Methode zum Erfolg geführt (7—29). Bei dieser macht die mathematische Lösung keine prinzipiellen Schwierigkeiten, jedoch die praktische Anwendung der Lösung, da hierbei umfangreiche numerische Rechnungen durchzuführen sind. In der folgenden Arbeit wird gezeigt, wie unter Aufstellung eines Rechenschemas und einer Näherungslösung eine praktische Anwendung der mathematischen Ergebnisse möglich wird.

Vom Standpunkt der statistischen Methode gesehen gibt es nur zwei Arten von Abbaureaktionen (7), ganz entsprechend der Umkehr von Polykondensation und

*) Bezüglich der angegebenen Literatur wird kein Anspruch auf Vollständigkeit erhoben.

Polymerisation. Die erste Art verläuft als Stufenreaktion, und die mathematische Behandlung führt auf ein System linearer Differentialgleichungen, während die zweite Art als Kettenreaktion über Radikale (8) im allgemeinen durch ein System nichtlinearer Differentialgleichungen beschrieben wird. Auf Grund mathematischer Schwierigkeiten muß man bei der Behandlung der Kettenreaktionen gewisse Näherungen durchführen (9). Dabei erhält man schließlich auch in diesem Fall lineare Differentialgleichungen, so daß die Kettenreaktion in der mathematischen Beschreibung näherungsweise als eine spezielle Stufenreaktion dargestellt werden kann.

In der folgenden Arbeit sollen nur Stufenreaktionen betrachtet werden. Hierbei geht man davon aus, daß jeder Bindung einer polydispersen Substanz eine bestimmte Wahrscheinlichkeit zugeordnet wird, daß sie in der Zeiteinheit zerfällt. Diese Wahrscheinlichkeit ist sowohl innerhalb einer Kette als auch bei den Ketten verschiedener Länge im allgemeinen Fall verschieden. Dabei besteht die Aufgabe, den zeitlichen Verlauf der Verteilungskurve bei vorgegebener Anfangsverteilung anzugeben.

Aufbauend auf Arbeiten von W. Kuhn (10), C. C. Molster und K. Freudenberg (11), F. Klages (12), P. J. Flory (13), H. Mark und R. Simha (14) sowie I. Sakurada und S. Okamura (15) sind die entsprechenden Grundgleichungen bereits 1941 von R. Simha (16) angegeben worden. Spezialfälle des allgemeinen Problems sind auch von zahlreichen anderen Autoren behandelt worden. So wurde z. B. der Fall, daß sämtliche Bindungen die gleiche Zerfallswahrscheinlichkeit haben, von W. H. Durfee und Z. J. Kertesz (17), W. Montroll und R. Simha (18), H. H. G. Jellinek (19) und G. White (20), R. Simha und E. A. Wall (21) sowie von N. Sata und M. Okuyama (22) berechnet. Bevorzugten Abbruch am Kettenende haben H. H. G. Jellinek (23) sowie G. M. Burnett und P. R. E. J. Cowley (24) behandelt. Aussagen über den zeitlichen Verlauf des mittleren Polymerisationsgrades einer anfangs polyhomogenen Substanz wurden von A. af Ekenstam (25), G. Schmid (26), Cassasa (27), H. H. G. Jellinek (28) und R. Simha (29) gemacht.

Ziel der folgenden Arbeit soll es einmal sein, die in den allgemeinen Lösungen von R. Simha (16) auftretenden Konstanten explizit anzugeben bzw. für die Berechnun ein Schema aufzustellen. Ferner soll noc der Spezialfall behandelt werden, daß de Abbau nicht bis zum Monomeren erfolgt Außerdem wird eine Näherungslösung fü jene Fälle aufgestellt, in denen eine exakt Lösung des Systems von Differential gleichungen infolge des großen Rechenauf wandes nicht möglich ist. Abschließen wird kurz das umgekehrte Problem, di Berechnung der Abbauwahrscheinlichkei ten aus experimentell bestimmten Abbau kurven, behandelt werden.

2. *Die Grundgleichungen*

Es sei eine polydisperse Substanz mi bekannter Verteilungsfunktion vorgegeben In einem bestimmten Zeitpunkt seien n Moleküle vom Polymerisationsgrad p vor handen, wobei p sämtliche Werte von 1 bi zum maximalen Polymerisationsgrad p_0 annehmen kann. Die Wahrscheinlichkeit daß die r-te Bindung eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p in der Zeiteinheit zerfällt sei $k_{r;p}$. Hierbei werden die Bindungen längs einer Kette fortlaufend nummeriert (Abb. 1). Da eine Kette vom Polymerisationsgrad p nur $p-1$ Bindungen besitzt, läuft also r von 1 bis $p-1$.

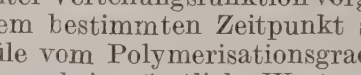


Abb. 1. Bezifferung der Bindungen eines Moleküls

Es sei vorausgesetzt, daß die Zerfallswahrscheinlichkeiten in dem betrachteten Zeitintervall konstant sind und auch nicht von der Molekulargewichtsverteilung der übrigen Moleküle abhängen*). Die Abbauwahrscheinlichkeiten können für einen Teil der Bindungen den Wert null haben. Sind die Moleküle symmetrisch gebaut, so gilt ferner

$$k_{r;p} = k_{p-r;p} \qquad [2,1]$$

Die Wahrscheinlichkeit a_p, daß ein Molekül vom Polymerisationsgrad p in der Zeiteinheit abgebaut wird, ist gleich der

*) Diese Bedingungen werden nicht immer erfüllt sein. Beim Ultraschallabbau hängt z. B. die Abbauwahrscheinlichkeit von der Gelstruktur der gesamten Lösung und damit auch von deren Molekulargewichtsverteilung ab. Beim Abbau ändert sich nun jedoch die Gelstruktur, so daß dadurch die Abbauwahrscheinlichkeiten in gewissen Grenzen von der Molekulargewichtsverteilung und von der Zeit abhängig sind.

umme der Abbauwahrscheinlichkeiten der inzelnen Bindungen dieses Moleküls, also

$$a_p = \sum_{r=1}^{p-1} k_r;_p \qquad [2,2]$$

lls man voraussetzt, daß die Abbauwahrcheinlichkeiten voneinander unabhängig ind. Nunmehr kann man das folgende ystem von Differentialgleichungen dieser nimolekularen Abbaureaktionen auftellen*):

$$\frac{n_m}{dt} = -a_m n_m$$

$$\frac{dn_{m-1}}{dt} = (k_{m-1};_m + k_1;_m)\, n_m - a_{m-1} n_{m-1}$$

$$\vdots \qquad [2,3]$$

$$\frac{dn_2}{dt} = (k_2;_m + k_{m-2};_m)\, n_m + (k_2;_{m-1} + k_{m-3};_{m-1})\, n_{m-1} + \cdots + (k_2;_3 + k_1;_3)\, n_3 - a_2 n_2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = (k_1;_m + k_{m-1};_m)\, n_m + (k_1;_{m-1} + k_{m-2};_{m-1})\, n_{m-1} + \cdots + (k_1;_3 + k_2;_3)\, n_3 + (k_1;_2 + k_1;_2)\, n_2$$

c) Bei allen dazwischenliegenden Polymerisationsgraden verringert sich die Zahl der Moleküle dadurch, daß Moleküle abgebaut werden. Ihre Zahl ist nach Definition wiederum gleich dem Produkt $a_p n_p$. Zum anderen wächst die Zahl der Moleküle durch Bruchstücke von abgebauten Molekülen mit größerem Polymerisationsgrad. Ihre Zahl ergibt sich entsprechend der unter b) durchgeführten Betrachtungen durch Summation über alle Moleküle, die größer als das augenblicklich betrachtete sind.

Um die weitere Rechnung zu vereinfachen, setzt man zur Abkürzung

$$k_r;_p + k_{p-r};_p = a_r;_p \qquad [2,4]$$

Damit wird

$$a_p = \frac{1}{2} \sum_{r=1}^{p-1} a_r;_p \qquad [2,5]$$

und das System von Differentialgleichungen lautet

$$\frac{dn_m}{dt} = -a_m n_m$$

$$\frac{dn_{m-1}}{dt} = a_{m-1};_m\, n_m - a_{m-1}\, n_{m-1}$$

$$\vdots \qquad [2,6]$$

$$\frac{dn_2}{dt} = a_2;_m\, n_m + a_2;_{m-1}\, n_{m-1} + \cdots + a_2;_3\, n_3 - a_2 n_2$$

$$\frac{dn_1}{dt} = a_1;_m\, n_m + a_1;_{m-1}\, n_{m-1} + \cdots + a_1;_3\, n_3 + a_1;_2\, n_2$$

Diese Gleichungen wurden bereits von R. Simha (16) angegeben und entstehen auf Grund folgender Überlegungen:

a) Bei den längsten Ketten vom Polymerisationsgrad p_m wird die Änderung der Zahl der Moleküle ausschließlich durch den Abbau bedingt. Diese Änderung ist gleich dem Produkt aus Abbauwahrscheinlichkeit des Moleküls und Anzahl der vorhandenen Moleküle, also $a_m n_m$.

b) Die Änderung der Zahl der Moleküle vom Polymerisationsgrad 1 wird ausschließlich durch die Zunahme von Spaltstücken längerer Ketten bestimmt. Da an beiden Enden eines Moleküls ein Monomeres abbrechen kann, liefert hierbei ein Molekül vom Polymerisationsgrad p den Beitrag $(k_1;_p + k_{p-1};_p)\, n_p$.

oder in geschlossener Form

$$\frac{dn_p}{dt} = \sum_{i=p+1}^{pm} a_p;_i\, n_i - a_p n_p \qquad 1 \leqq p \leqq p_m^*) \qquad [2,7]$$

Hierbei sind die neuen Abbauwahrscheinlichkeiten $a_r;_p$ zum Unterschied von den $k_r;_p$ symmetrisch gebaut; denn nach Definition [2,4] gilt

$$a_r;_p = a_{p-r};_p \qquad [2,8]$$

Aus den Gleichungen [2,7] lassen sich zwei bekannte Erhaltungssätze gewinnen:

1. Summiert man den ersten Term der Gleichung [2,7] über p von 1 bis p_m, so erhält man den doppelten Wert wie bei der entsprechenden Summation über den zweiten Term, entsprechend der Tatsache, daß beim Zerbrechen eines Moleküls jeweils zwei neue gebildet werden.

*) Die theoretische Behandlung des radioaktiven Zerfalls führt auf ein analog gebautes System von Differentialgleichungen. Vgl. hierzu z. B. H. Batemann; Cambridge Phil. Soc. **15**, 423 (1910).

*) Das Symbol $1 \leqq p \leqq p_m$ bedeutet, daß p in der nebenstehenden Gleichung sämtliche Werte zwischen 1 und p_m einschließlich der Grenzen annehmen kann, wobei selbstverständlich nur ganzzahlige Werte sinnvoll sind.

2. Multipliziert man Gleichung [2,7] mit p, und summiert anschließend über p von 1 bis p_m, so liefert die Summe den Wert

$$\sum_{p=1}^{p_m} p \frac{dn_p}{dt} = 0$$

entsprechend dem Gesetz von der Erhaltung der Gesamtmasse.

Hierfür kann man in mathematisch geschlossener Form schreiben

$$\sum_{i=p+1}^{p_m} a_{p;i} C_i + (u - a_p) C_p = 0 \qquad 1 \leqq p \leqq p_m \quad [3,4]$$

Das Gleichungssystem hat nur Lösungen, falls die zugehörige Koeffizientendeterminante verschwindet, d. h.

$$D = \begin{vmatrix} u-a_m & 0 & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ a_{m-1;m} & u-a_{m-1} & \cdots & 0 & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{p;m} & a_{p;m-1} & \cdots & u-a_p & \cdots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & & \vdots & & \vdots & \vdots \\ a_{2;m} & a_{2;m-1} & \cdots & a_{2;p} & \cdots & u-a_2 & 0 \\ a_{1;m} & a_{1;m-1} & \cdots & a_{1;p} & \cdots & a_{1;2} & u-a_1 \end{vmatrix} = 0 \quad [3,5]$$

3. *Die exakte Lösung für den zeitlichen Verlauf*

Es ist nunmehr das Differentialgleichungssystem [2,7] zu lösen. Dazu setzen wir voraus, daß alle Molekülabbauwahrscheinlichkeiten a_p verschieden*) oder gleich Null sind. Letzteres ist nur möglich, falls sämtliche zugehörigen Bindungsabbauwahrscheinlichkeiten $a_{r;\,p}$ ebenfalls gleich Null sind, da die Abbauwahrscheinlichkeiten immer positive Zahlen sind.

a) Abbau bis zum Monomeren

Es wird zunächst der Fall behandelt, daß

$$\begin{aligned} n_m &= C_{m;m}\, e^{-a_m t} + C_{m;m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + \cdots + C_{m;2}\, e^{-a_2 t} + C_{m;1}\, e^{-a_1 t} \\ n_{m-1} &= C_{m-1;m}\, e^{-a_m t} + C_{m-1;m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + \cdots + C_{m-1;2}\, e^{-a_2 t} + C_{m-1;1}\, e^{-a_1 t} \\ &\vdots \\ n_2 &= C_{2;m}\, e^{-a_m t} + C_{2;m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + \cdots + C_{2;2}\, e^{-a_2 t} + C_{2;1}\, e^{-a_1 t} \\ n_1 &= C_{1;m}\, e^{-a_m t} + C_{1;m-1} e^{-a_{m-1} t} + \cdots + C_{1;2}\, e^{-a_2 t} + C_{1;1}\, e^{-a_1 t} \end{aligned} \quad [3,8]$$

alles bis zum Monomeren abgebaut wird, daß also

$$\begin{aligned} a_p &= 0 \text{ für } p = 1 \\ a_p &\neq 0 \text{ für } p \geqq 2 \end{aligned} \quad [3,1]$$

Für diesen Fall hat bereits R. Simha (16) die allgemeine Lösung angegeben. Um diese zu gewinnen, benutzt man, wie es bei linearen Differentialgleichungen üblich ist, den Ansatz

$$n_p = C_p e^{-ut} \quad [3,2]$$

Dabei geht das Differentialgleichungssystem in ein System gewöhnlicher Gleichungen über:

$$\begin{aligned} &(u - a_m) C_m = 0 \\ &a_{m-1;m} C_m + (u - a_{m-1}) C_{m-1} = 0 \\ &\vdots \\ &a_{2;m} C_m + a_{2;m-1} C_{m-1} + \cdots + (u - a_2) C_2 = 0 \\ &a_{1;m} C_m + a_{1;m-1} C_{m-1} + \cdots + a_{1;2} C_2 + (u - a_1) C_1 = 0 \end{aligned} \quad [3,3]$$

Die Berechnung der Determinante gestaltet sich besonders einfach, da sämtliche Glieder oberhalb der Hauptdiagonale gleich Null sind. In diesem Fall ist der Wert der Determinante, wie man durch Entwicklung leicht nachprüfen kann, gleich dem Produkt der Glieder der Hauptdiagonale, also

$$D = (u - a_m)(u - a_{m-1}) \cdots (u - a_p) \cdots (u - a_2)(u - a_1) = 0 \quad [3,6]$$

Diese Gleichung hat p_m Lösungen $u = u_i$

$$u_i = a_i \qquad 1 \leqq i \leqq p_m \quad [3,7]$$

Das Auftreten von p_m Wurzeln bedeutet, daß die allgemeine Lösung der Differentialgleichung eine Linearkombination von e-Funktionen ist, wobei über sämtliche u_i summiert werden muß. Bezeichnet man hierbei die zur partikulären Lösung $u = u_i$ gehörige Konstante mit $C_{p;i}$, so lautet die allgemeine Lösung

$$n_p = \sum_{i=1}^{p_m} C_{p;i}\, e^{-a_i t} \qquad 1 \leqq p \leqq p_m \quad [3,9]$$

oder in abgekürzter Form

Die Konstanten $C_{p;r}$ gewinnt man aus dem Gleichungssystem [3,3], indem man die entsprechende Lösung $u = a_r$ einsetzt. Dieses lautet dann

*) Es ist physikalisch sinnvoll, diese Voraussetzung noch weiter einzuschränken und anzunehmen, daß die Moleküleabbauwahrscheinlichkeiten a_p monoton mit p wachsen, d. h., daß die Abbauwahrscheinlichkeit eines Moleküls mit wachsender Kettenlänge fortwährend zunimmt.

$$
\begin{aligned}
&(a_r - a_m)\, C_{m;r} = 0\\
&a_{m-1;m}\, C_{m;r} + (a_r - a_{m-1})\, C_{m-1;r} = 0\\
&\quad\vdots\\
&a_{2;m}\, C_{m;r} + a_{2;m-1}\, C_{m-1;r} + \cdots + (a_r - a_2)\, C_{2;r} = 0\\
&a_{1;m}\, C_{m;r} + a_{1;m-1}\, C_{m-1;r} + \cdots + a_{1;2}\, C_{2;r} + (a_r - a_1)\, C_{1;r} = 0
\end{aligned}
\qquad [3,10]
$$

Für $r = p_m$ ergibt sich z. B.

$$
\begin{aligned}
&(a_m - a_m)\, C_{m;m} = 0\\
&a_{m-1;m}\, C_{m;m} + (a_m - a_{m-1})\, C_{m-1;m} = 0\\
&\quad\vdots\\
&a_{2;m}\, C_{m;m} + a_{2;m-1}\, C_{m-1;m} + \cdots + (a_m - a_2)\, C_{2;m} = 0\\
&a_{1;m}\, C_{m;m} + a_{1;m-1}\, C_{m-1;m} + \cdots + a_{1;2}\, C_{2;m} + (a_m - a_1)\, C_{1;m} = 0
\end{aligned}
\qquad [3,11]
$$

oder aufgelöst nach dem letzten Glied jeder Zeile

$$
\begin{aligned}
C_{m;m} &= \text{unbestimmt}\\
C_{m-1;m} &= -\frac{a_{m-1;m}\, C_{m;m}}{a_m - a_{m-1}}\\
C_{m-2;m} &= -\frac{a_{m-2;m}\, C_{m;m} + a_{m-2;m-1}\, C_{m-1;m}}{a_m - a_{m-2}}\\
C_{m-3;m} &= -\frac{a_{m-3;m}\, C_{m;m} + a_{m-3;m-1}\, C_{m-1;m} + a_{m-3;m-2}\, C_{m-2;m}}{a_m - a_{m-3}}
\end{aligned}
\qquad [3,12]
$$

Für $r = p_m - 1$ folgt ganz analog

$$
\begin{aligned}
&(a_{m-1} - a_m)\, C_{m;m-1} = 0\\
&a_{m-1;m}\, C_{m;m-1} + (a_{m-1} - a_{m-1})\, C_{m-1;m-1} = 0\\
&\quad\vdots\\
&a_{2;m}\, C_{m;m-1} + a_{2;m-1}\, C_{m-1;m-1} + \cdots + (a_{m-1} - a_2)\, C_{2;m-1} = 0\\
&a_{1;m}\, C_{m;m-1} + a_{1;m-1}\, C_{m-1;m-1} + \cdots + a_{1;2}\, C_{2;m-1} + (a_{m-1} - a_1)\, C_{1;m-1} = 0
\end{aligned}
\qquad [3,13]
$$

oder aufgelöst

$$
\begin{aligned}
C_{m;m-1} &= 0\\
C_{m-1;m-1} &= \text{unbestimmt}\\
C_{m-2;m-1} &= -\frac{a_{m-2;m-1}\, C_{m-1;m-1}}{a_{m-1} - a_{m-2}}\\
C_{m-3;m-1} &= -\frac{a_{m-3;m-1}\, C_{m-1;m-1} + a_{m-3;m-2}\, C_{m-2;m-1}}{a_{m-1} - a_{m-3}}
\end{aligned}
\qquad [3,14]
$$

An Hand dieser Beispiele läßt sich bereits das allgemeine Bildungsgesetz erkennen. Für $p > r$ wird $C_{p;r} = 0$, für $p = r$ wird $C_{p;r}$ unbestimmt und läßt sich später aus der Anfangsverteilung angeben. Falls $p < r$, läßt sich $C_{p;r}$ als lineare Funktion $C_{r;r}$ berechnen, wobei auf Grund der gestaffelten Gleichungssysteme die Konstanten in einfacher Weise nacheinander gefunden werden können. Wir nehmen an, diese Rechnung sei durchgeführt. Da sämtliche Konstanten $C_{p;r}$ für $p > r$ verschwinden, lautet nunmehr die endgültige Lösung

$$
\begin{aligned}
n_m &= C_{m;m} e^{-a_m t}\\
n_{m-1} &= C_{m-1;m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{m-1;m}\, e^{-a_m t}\\
&\quad\vdots\\
n_2 &= C_{2;2}\, e^{-a_2 t} + \cdots + C_{2;m}\, e^{-a_m t}\\
n_1 &= C_{1;1}\, e^{-a_1 t} + \cdots + C_{1;m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{1;m}\, e^{-a_m t}
\end{aligned}
\qquad [3,15]
$$

oder in geschlossener Form

$$
n_p = \sum_{i=p}^{p_m} C_{p;i}\, e^{-a_i t} \qquad 1 \leqq p \leqq p_m \qquad [3,16]
$$

Da $a_1 = 0$, wird das konstante Glied durch $C_{1;1}$ gebildet.

Schließlich erfolgt die Bestimmung der noch unbekannten Konstanten $C_{r;r}$ durch die Anfangswerte. Setzt man in Gl. [3,15] $t = 0$, so erhält man die Anfangsverteilung N_p:

$$
\begin{aligned}
N_m &= C_{m;m}\\
N_{m-1} &= C_{m-1;m-1} + C_{m-1;m}\\
&\quad\vdots\\
N_2 &= C_{2;2} + C_{2;3} + \cdots + C_{2;m}\\
N_1 &= C_{1;1} + C_{1;2} + \cdots + C_{1;m-1} + C_{1;m}
\end{aligned}
\qquad [3,17]
$$

oder in geschlossener Form

$$
N_p = \sum_{i=p}^{p_m} C_{p;i} \qquad 1 \leqq p \leqq p_m \qquad [3,18]
$$

Diese p_m Beziehungen liefern gerade so viele Gleichungen, wie zur Bestimmung der $C_{r;r}$ notwendig sind.

Damit lassen sich sämtliche Konstanten $C_{p;r}$ endgültig festlegen. Als Beispiel seien die ersten vier angegeben.

$$C_{m;m} = N_m$$

$$C_{m-1;m} = -\frac{a_{m-1;m}}{a_m - a_{m-1}} N_m$$

$$C_{m-2;m} = \left(-\frac{a_{m-2;m}}{a_m - a_{m-2}} + \frac{a_{m-2;m-1}\, a_{m-1;m}}{(a_m - a_{m-2})(a_m - a_{m-1})}\right) N_m \qquad [3,19]$$

$$C_{m-3;m} = \left(-\frac{a_{m-3;m}}{a_m - a_{m-3}} + \frac{a_{m-3;m-1}\, a_{m-1;m}}{(a_m - a_{m-3})(a_m - a_{m-1})} + \frac{a_{m-3;m-2}\, a_{m-2;m}}{(a_m - a_{m-3})(a_m - a_{m-2})} - \frac{a_{m-3;m-2}\, a_{m-2;m-1}\, a_{m-1;m}}{(a_m - a_{m-3})(a_m - a_{m-2})(a_m - a_{m-1})}\right) N_m$$

Entsprechende Werte erhält man für die weiteren Konstanten.

In dieser Darstellung kann man das Bildungsgesetz der Konstanten überblikken. Betrachtet man etwa die Konstante $C_{m-3;\,m}$, so entspricht jeder Term einer Zerfallsmöglichkeit eines Moleküls vom Polymerisationsgrad p_m in ein Molekül vom Polymerisationsgrad $p_m - 3$. Der erste Term stellt den Fall dar, daß unmittelbar ein Bruchstück der Länge $p_m - 3$ entsteht. Die beiden nächsten Terme entsprechen dem Fall, daß der Abbau in zwei Schritten erfolgt, und zwar entsteht beim zweiten Term zunächst ein Bruchstück der Länge $p_m - 1$ und beim dritten Term ein Bruchstück der Länge $p_m - 2$. Der vierte Term enthält schließlich die Beiträge der Moleküle, die in drei Schritten über $p_m - 1$ und $p_m - 2$ zerfallen. Nach diesem Bildungsgesetz kann man zunächst alle Konstanten $C_{p;\,m}$ angeben. Die anderen Konstanten folgen dann analog, wenn man die verschieden gebauten Konstanten $C_{r;r}$ jeder Reihe berücksichtigt. Es ergibt sich hierbei ferner, daß die Beträge dieser einzelnen Terme umso kleiner werden, je mehr Schritte für den Zerfall nötig sind. Da jedoch die Zahl der Zerfallmöglichkeiten bei einem Zerfall in mehreren Stufen zunächst stark ansteigt*), kann dennoch die Summe der einzelnen Terme beträchtliche Werte annehmen, so daß man im allgemeinen nicht ohne Abschätzung abbrechen darf.

Die praktische Berechnung der Konstanten $C_{p;r}$ wird zweckmäßig unter Verwendung eines Schemas durchgeführt. Wie dies geschehen kann wird am Ende des Kapitels angegeben.

*) Um vom Polymerisationsgrad p_m ausgehend den Polymerisationsgrad p_x über i Zwischenstationen zu erreichen, gibt es $\binom{p_m - p_x - 1}{i}$ Möglichkeiten.

b) Abbau bis zum Polymerisationsgrad p_e

Von Interesse ist ferner der Fall, daß der Abbau nicht bis zum Monomeren geht. In diesem Fall existiert ein gewisser Endpolymerisationsgrad p_e, sämtliche Moleküle mit dem Polymerisationsgrad $p \leqq p_e$ werden nicht mehr abgebaut.

Bei der mathematischen Behandlung dieses Problems liefert die Determinante p_e-mal den Wert $u = 0$. Eine mehrfache Wurzel ergibt im allgemeinen eine kompliziertere Lösung als sie durch Gl. [3,15] gegeben wird. Aus der Bedingung, daß für $t \to \infty$ eine endliche Verteilung vorhanden sein muß, folgt jedoch auch in diesem Fall eine analoge einfache Lösung. Als Ergebnis erhält man

$$\begin{aligned}
n_m &= C_{m;\,m}\, e^{-a_m t} \\
n_{m-1} &= C_{m-1;\,m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{m-1;\,m}\, e^{-a_m t} \\
&\;\;\vdots \\
n_{e+1} &= C_{e+1;e+1}\, e^{-a_{e+1} t} + C_{e+1;\,e+2}\, e^{-a_{e+2} t} + \cdots + C_{e+1;\,m}\, e^{-a_m t} \\
n_e &= C_{e;e}\, e^{-a_e t} + C_{e;\,e+1}\, e^{-a_{e+1} t} + \cdots + C_{e;\,m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{e;\,m}\, e^{-a_m t} \qquad [3,20] \\
&\;\;\vdots \\
n_2 &= C_{2;e}\, e^{-a_e t} + C_{2;e+1}\, e^{-a_{e+1} t} + \cdots + C_{2;\,m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{2;m}\, e^{-a_m t} \\
n_1 &= C_{1;e}\, e^{-a_e t} + C_{1;e+1}\, e^{-a_{e+1} t} + \cdots + C_{1;\,m-1}\, e^{-a_{m-1} t} + C_{1;m}\, e^{-a_m t}
\end{aligned}$$

oder in geschlossener Form

$$n_p = \sum_{i=p}^{p_m} C_{p;\,i}\, e^{-a_i t} \qquad p \geqq p_e + 1 \qquad [3,21]$$

$$n_p = \sum_{i=p_e}^{p_m} C_{p;\,i}\, e^{-a_i t} \qquad p \leqq p_e$$

Hierbei ist nach Voraussetzung $a_e = 0$. Die konstanten Glieder sind mit $C_{p;e}$ bezeichnet.

Für die Berechnung der $C_{p;r}$ gelten wieder dieselben Gleichungssysteme, und die Bestimmung der $C_{r;r}$ erfolgt analog aus den Anfangswerten N_p:

$$
\begin{aligned}
&C_{m;m} = C_{m;m} \\
&C_{m-1;m} = C_{m-1;m-1} + C_{m-1;m} \\
&\quad\vdots \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad [3,22] \\
&C_{e+1;m} = C_{e+1;e+1} + C_{e+1;e+2} + \cdots + C_{e+1;m} \\
&C_{e;m} = C_{e;e} + C_{e;e+1} + \cdots + C_{e;m-1} + C_{e;m} \\
&\quad\vdots \\
&C_{2;m} = C_{2;e} + C_{2;e+1} + \cdots + C_{2;m-1} + C_{2;m} \\
&C_{1;m} = C_{1;e} + C_{1;e+1} + \cdots + C_{1;m-1} + C_{1;m}
\end{aligned}
$$

der in geschlossener Form

$$N_p = \sum_{i=p}^{p_m} C_{p;i} \qquad p \geqq p_e + 1 \qquad [3,23]$$

$$N_p = \sum_{i=p_e}^{p_m} C_{p;i} \qquad p \leqq p_e$$

Die Endverteilung E_p erhält man, falls man in Gl. [3,20] $t \to \infty$ gehen läßt. Das Ergebnis lautet

$$E_p = C_{p;e} \qquad [3,24]$$

Setzt man in der Formel [3,20] speziell $p_e = 1$, so folgt wieder die Beziehung [3,16], die sich beim Abbau bis zum Monomeren ergab.

c) *Die Bestimmung der Konstanten* $C_{p;r}$

Die Berechnung der Konstanten $C_{p;r}$ erfolgte in der Reihenfolge

$$C_{m;m}, C_{m-1;m}, \cdots C_{1;m}, \; C_{m-1;m-1}, C_{m-2;m-1}, \cdots C_{1;m-1}, C_{m-2;m-2}, \cdots C_{1;1}.$$

Für $p_m = 6$ ist dies in Abb. 2 dargestellt. Die Rechnung wird ganz entsprechend den eingangs durchgeführten mathematischen Betrachtungen in zwei Schritten vollzogen. Im ersten Schritt wird unter Verwendung der Anfangsverteilung N_p und sämtlicher in der gleichen Zeile stehenden (vorher berechneten) Werte die Konstante $C_{r;r}$ bestimmt. Im zweiten Schritt werden aus diesem Wert sukzessiv sämtliche weiteren Konstanten dieser Spalte berechnet. Es ist zweckmäßig, für beide Schritte ein Rechenschema zu verwenden, das im folgenden aufgestellt wird.

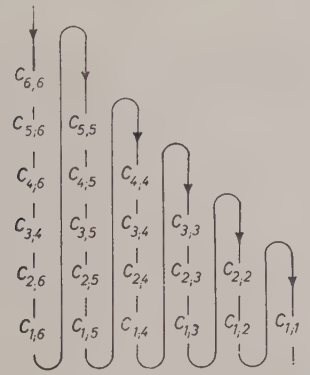


Abb. 2. Reihenfolge der Bestimmung der Konstanten $C_{p;r}$

Das Schema:

Es werden drei Schablonen A, B und C angefertigt.

Schablone A (Abb. 3) enthält p'_m Zeilen und $p_m + 1$ Spalten. Zunächst steht in der ersten Spalte nur die Anfangsverteilung N_p. In die freien Felder werden im Laufe der Rechnung die Konstanten $C_{p;r}$ (in der gleichen Anordnung wie in Abb. 2) eingesetzt.

Schablone B (Abb. 4) hat $p_m - 1$ Zeilen und Spalten, in die man die symmetrischen Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{r;p}$ (s. Gl. [2,4]) so einträgt, daß die Konstanten mit gleichem ersten Index r (Nummer der Bindung) in der gleichen Spalte und die Konstanten mit gleichem zweiten Index p (Polymerisationsgrad des Moleküls) in der gleichen Zeile stehen*). Hierbei wächst r von rechts nach links und p von unten nach oben. Zählt man von der rechten unteren Ecke aus die

N_6						
N_5						
N_4						
N_3						
N_2						
N_1						

Abb. 3. Schablone A des Rechenschemas

$a_{5;6}$	$a_{4;6}$	$a_{3;6}$	$a_{2;6}$	$a_{1;6}$
	$a_{4;5}$	$a_{3;5}$	$a_{2;5}$	$a_{1;5}$
		$a_{3;4}$	$a_{2;4}$	$a_{1;4}$
			$a_{2;3}$	$a_{1;3}$
				$a_{1;2}$

Abb. 4. Schablone B des Rechenschemas

$-(a_6-a_5)$				
$-(a_5-a_4)$	$-(a_6-a_4)$			
$-(a_4-a_3)$	$-(a_5-a_3)$	$-(a_6-a_3)$		
$-(a_3-a_2)$	$-(a_4-a_2)$	$-(a_5-a_2)$	$-(a_6-a_2)$	
$-a_2$	$-a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

Abb. 5. Schablone C des Rechenschemas

Zeilen durch die Laufzahl u und die Spalten durch v, so steht im Quadrat u, v die Abbauwahrscheinlichkeit $a_{v;u+1}$.

Schablone C (Abb. 5), die zweckmäßig eine zu B unterschiedliche Farbe trägt, besteht aus $p_m - 1$ Zeilen und Spalten und enthält die Differenzen der nach Gl. [2,5] gewonnenen Molekülabbauwahrscheinlichkeiten*). Zählt man hierbei von der linken unteren Ecke die Zeilen mit u und die Spalten mit v, so steht im Quadrat u, v der Wert $-(a_{u+v} - a_u)$, der im allgemeinen negativ ist.

*Der Rechengang***)*

Die Schablone B wird so über C gelegt, daß ein Rechteck mit p_m Zeilen und $p_m - 1$ Spalten entsteht. Schablone A, die so gefaltet wird, daß nur die Anfangsverteilung und eine freie Spalte daneben zu sehen sind, wird links daneben gelegt (Abb. 6)***)

N_6		$a_{5;6}$	$a_{4;6}$	$a_{3;6}$	$a_{2;6}$	$a_{1;6}$
N_5		$-(a_6-a_5)$	$a_{4;5}$	$a_{3;5}$	$a_{2;5}$	$a_{1;5}$
N_4		$-(a_5-a_4)$	$-(a_6-a_4)$	$a_{3;4}$	$a_{2;4}$	$a_{1;4}$
N_3		$-(a_4-a_3)$	$-(a_5-a_3)$	$-(a_6-a_3)$	$a_{2;3}$	$a_{1;3}$
N_2		$-(a_3-a_2)$	$-(a_4-a_2)$	$-(a_5-a_2)$	$-(a_6-a_2)$	$a_{1;2}$
N_1		$-a_2$	$-a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

Abb. 6. Rechenschema in Ausgangsstellung zur Bestimmung der Konstanten der 1. Spalte

N_6	$C_{6;6}$	$a_{4;6}$	$a_{3;6}$	$a_{2;6}$	$a_{1;6}$
N_5	$C_{5;6}$	$a_{4;5}$	$a_{3;5}$	$a_{2;5}$	$a_{1;5}$
N_4		$-(a_6-a_4)$	$a_{3;4}$	$a_{2;4}$	$a_{1;4}$
N_3		$-(a_5-a_3)$	$-(a_6-a_3)$	$a_{2;3}$	$a_{1;3}$
N_2		$-(a_4-a_2)$	$-(a_5-a_2)$	$-(a_6-a_2)$	$a_{1;2}$
N_1		$-a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

Abb. 7. Bestimmung der 3. Konstante der 1. Spalte (Erkl. i. Text)

*) Die Maßeinheit der Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{r;p}$ und a_p (sec^{-1}) kann im Schema weggelassen werden, da sie bei der folgenden Division herausfällt.

**) Unter Verwendung einer Rechenmaschine für die vier Grundrechnungsarten.

***) Bei einer praktischen Anwendung des Schemas stehen selbstverständlich auf den einzelnen Schablonen reine Zahlen, die jedoch von Fall zu Fall verschieden sind. Um den allgemeinen Verlauf der Rechnung zu zeigen, wurden hier die mathematischen Symbole angegeben.

N_6	$C_{6;6}$		$a_{4;6}$	$a_{3;6}$	$a_{2;6}$	$a_{1;6}$	
N_5	$C_{5;6}$		$a_{4;5}$	$a_{3;5}$	$a_{2;6}$	$a_{1;5}$	
N_4	$C_{4;6}$		$-(a_5-a_4)$	$a_{3;4}$	$a_{2;4}$	$a_{1;4}$	
N_3	$C_{3;6}$		$-(a_4-a_3)$	$-(a_5-a_3)$	$a_{2;3}$	$a_{1;3}$	
N_2	$C_{2;6}$		$-(a_3-a_2)$	$-(a_4-a_2)$	$-(a_5-a_2)$	$a_{1;2}$	
N_1	$C_{1;6}$		$-a_2$	$-a_3$	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

Abb. 8. Rechenschema in Ausgangsstellung zur Bestimmung der Konstanten der 2. Spalte

Jetzt werden die Konstanten der ersten Spalte bestimmt. Der erste Schritt wird besonders einfach, denn nach Gl. [3,17] gilt $N_6 = C_{6;6}$. Es wird also einfach N_6 nach rechts übertragen. Im zweiten Schritt werden anschließend nebeneinander stehende Werte auf den Schablonen A und B miteinander multipliziert, $C_{6;6} \cdot a_{5;6}$ und durch die darunter stehende Zahl $-(a_6 - a_5)$ auf Schablone C dividiert. Das Ergebnis ist nach Gl. [3,12] die Konstante $C_{5;6}$ und wird in die zweite Zeile von Schablone A eingetragen. Nunmehr rückt Schablone A eine Spalte nach rechts (Abb. 7), wieder werden nebeneinander stehende Zahlen miteinander multipliziert und die entstehenden Produkte addiert. Die Summe $C_{6;6} \cdot a_{4;6} + C_{5;6} \cdot a_{4;5}$ wird durch die darunter stehende Zahl $-(a_6 - a_4)$ dividiert und das Ergebnis $C_{4;6}$ in der nächsten Zeile der Schablone A eingetragen. In der gleichen Weise werden die weiteren Konstanten dieser Spalte gefunden.

Danach werden die Konstanten der zweiten Spalte berechnet. Schablone B rückt um eine Spalte nach links, und Schablone A wird neu gefaltet, so daß eine neue freie Spalte sichtbar wird. Der neue Ausgangszustand ist in Abb. 8 dargestellt. Beim ersten Rechenschritt wird vom Anfangswert N_5 die Konstante $C_{5;6}$ subtrahiert und das Ergebnis $C_{5;5}$ (s. Gl. [3,17]) rechts daneben eingetragen. Danach wird der zweite Rechenschritt ganz analog wie vorher durchgeführt.

Zur Berechnung der Konstanten der dritten Spalte wird Schablone B wieder eine Spalte nach links verschoben. Schablone A wird neu gefaltet, und für den ersten Rechenschritt werden in der dritten Zeile von A vom Anfangswert N_4 die daneben stehenden Konstanten $C_{4;6}$, $C_{4;5}$ subtrahiert und das Ergebnis $C_{4;4}$ eingetragen. Darauf folgt Rechenschritt zwei wie oben.

In dieser Weise werden sämtliche Konstanten nacheinander berechnet.

Existiert ein gewisser Endpolymerisationsgrad p_e, so können die gleichen Schablonen benutzt werden. In diesem Fall stehen in den $p_e - 1$ unteren Zeilen von Schablone B Nullen und auf Schablone C statt der Differenzen in den p_e unteren Zeilen nur einfache Werte (vgl. Abb. 9). Die Rechnung wird dann in der angegebenen Weise in Schablone A bis zur Spalte $p_e + 1$ geführt. Anschließend wird bei den p_e unteren Zeilen entsprechend Gl. [3,23b] der erste Rechenschritt durchgeführt, der als Ergebnis in der Spalte p_e die Endverteilung E_p liefert.

4. *Eine Näherungslösung für den zeitlichen Verlauf*

Für größere Polymerisationsgrade läßt sich im allgemeinen, sofern keine pro-

N_6		$a_{5;6}$	$a_{4;6}$	$a_{3;6}$	$a_{2;6}$	$a_{1;6}$
N_5		$-(a_6-a_5)$	$a_{4;5}$	$a_{3;5}$	$a_{2;5}$	$a_{1;5}$
N_4		$-(a_5-a_4)$	$-(a_6-a_4)$	$a_{3;4}$	$a_{2;4}$	$a_{1;4}$
N_3		$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$	0	0
N_2		0	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$	0
N_1		0	0	$-a_4$	$-a_5$	$-a_6$

Abb. 9. Rechenschema in Ausgangsstellung bei vorhandenem Endpolymerisationsgrad p_e

grammgesteuerten Rechenmaschinen zur Verfügung stehen, die exakte Lösung wegen der umfangreichen numerischen Rechnungen nicht mehr anwenden*). Es soll deshalb im folgenden ein Weg aufgezeigt werden, der bei beliebig hohen Polymerisationsgraden eine näherungsweise Berechnung des Abbauvorganges gestattet.

Es sei zunächst eine qualitative Betrachtung vorangestellt. Es werde eine polydisperse Substanz vorgegeben. Wir greifen einen gewissen Bereich des Polymerisationsgrades von der Breite p_o heraus. Nun wird sich der Abbauvorgang nicht wesentlich ändern, wenn man annimmt, daß in diesem Bereich nur eine Sorte von Molekülen vom mittleren Polymerisationsgrad $\bar{p}$ vorhanden ist, und zwar hiervon jetzt entsprechend $\bar{p} n_p$ Moleküle. Ferner wird sich der Verlauf (im Mittel über einen größeren Bereich des Molekulargewichtes) nicht grundsätzlich ändern, wenn man annimmt, daß ein Molekül nicht mehr zwischen jedem Grundmolekül zerbrechen kann, sondern nur an Stellen im Abstand p_o. Hierbei setzt man voraus, daß die Abbauwahrscheinlichkeiten an diesen Stellen gleich dem p_o-fachen Wert der entsprechenden Stellen des tatsächlichen Moleküls sind. Die Abbauwahrscheinlichkeiten an den anderen Stellen werden also gleich Null gesetzt. Die Gesamtwahrscheinlichkeit, daß ein Molekül abgebaut wird, d. h. die a_p, bleiben unter diesen Voraussetzungen unverändert. Diese Überlegung läuft also darauf hinaus, daß man die Makromoleküle in Einheiten einteilt, die mehrere (p_o) Grundmoleküle umfassen und diese Einheiten so behandelt, wie es bisher mit den Grundmolekülen geschehen ist. Man kann nunmehr im wesentlichen die bisherigen Rechnungen übernehmen, wenn man nur jeweils von diesen größeren Einheiten ausgeht und entsprechend neue Abbaukonstanten $a_{\varrho;\pi}$ einführt.

Es ist bei dieser Betrachtungsweise natürlich nicht möglich, Feinheiten des Verlaufs der Verteilungsfunktion zu untersuchen, die in Bereichen liegen, die kleiner als p_o sind. Dies ist jedoch kein wesentlicher Nachteil, da die experimentellen Methoden der Bestimmung von Molekulargewichtsverteilungen nach ähnlichen Prinzipien arbeiten.

Für eine quantitative Auswertung ist es erforderlich, dieses Problem etwas genauer zu untersuchen. Hierbei läßt sich die Näherungslösung zwanglos aus den Grundgleichungen [2,6] gewinnen. Zu diesem Zweck wird der gesamte Bereich von 1 bis p_m in $\pi_m = p_m/p_o$ Teilbereiche zerlegt, z. B. für $p_m = 200$ und $p_o = 20$ in 10 Teile von 1—20, 21—40, 41—60 usw. Von den p_m Grundgleichungen [2,6] werden nun immer p_o aufeinanderfolgende Gleichungen, die zu einem Teilbereich gehören, addiert. Dabei ergeben sich π_m neue Beziehungen. Diese lauten in geschlossener Form

$$\sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} \frac{dn_j}{dt} = \sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} \sum_{i=j+1}^{p_m} a_{j;i}\, n_i - \frac{1}{2} \sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} n_j \sum_{i=1}^{j-1} a_{i;j} \qquad 1 \leqq \pi \leqq \pi_m \qquad [4,1]$$

In jeder der π_m Gleichungen [4,1] sind Glieder enthalten, die einmal mit positivem und einmal mit negativem Zeichen auftreten. Dies hat seinen Grund darin, daß die Zerfallprodukte eines Moleküls beim Abbruch am Rande zum Teil in den gleichen Bereich fallen, zu dem das Ausgangsmolekül gehört. Werden diese Glieder gestrichen, so ergeben sich schließlich folgende Beziehungen:

$$\sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} \frac{dn_j}{dt} = \sum_{j=\pi p_o+1}^{p_m} n_j \sum_{i=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} a_{i;j} - \frac{1}{2} \sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} n_j \sum_{i=j-(\pi-1)p_o}^{(\pi-1)p_o} a_{i;j} \qquad 1 \leqq \pi \leqq \pi_m \qquad [4,2]$$

*) Für diese hat man, falls $p_e = 1$, ungefähr $3/2\ p_m^2$ Zahlen zu notieren, $1/6\ p_m^3$ zu addieren und multiplizieren, sowie $1/2\ p_m^2$ Divisionen durchzuführen.

Man kann annehmen, falls die Teilbereiche nicht zu groß gewählt werden, daß die relativen Differenzen der n_p in jedem der π_m Teilbereiche so gering sind, daß man in jedem Teilbereich π die Verteilungswerte n_p durch den Wert in der Mitte des Bereiches ersetzen kann. Damit ist es möglich, in den Summen der Grundgleichungen in jedem Teilbereich die n_p auszuklammern. Bezeichnet man hierbei die Werte in der Mitte der Bereiche mit ν_π und führt außerdem für die Doppelsummen über die symmetrischen Abbaukonstanten $a_{r;p}$ die Abkürzungen

$$\alpha_{\varrho;\pi} = \frac{1}{p_o} \sum_{j=(\varrho-1)p_o+1}^{\varrho p_o} \sum_{i=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} a_{j;i} \qquad [4,3]$$

$$\alpha_\pi = \frac{1}{2\,p_o} \sum_{j=(\pi-1)p_o+1}^{\pi p_o} \sum_{i=j-(\pi-1)p_o}^{(\pi-1)p_o} a_{i;j} \qquad [4,4]$$

ein, so geht Beziehung [4,2] schließlich in folgende Form über:

$$\frac{d\nu_\pi}{dt} = \sum_{i=\pi+1}^{\pi_m} \alpha_{\pi;i}\,\nu_i - \nu_\pi \alpha_\pi \qquad 1 \leqq \pi \leqq \pi_m \qquad [4,5]$$

Als Ergebnis erhält man also bei dieser Näherung ein System von π_m Differentialgleichungen für die ν_π, das genau so gebaut ist wie das ursprüngliche System [2,6] für n_p.

Die neuen Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ und a_π werden nach Gl. [4,3] und [4,4] aus den symmetrischen Abbauwahrscheinlichkeiten berechnet. Welche Werte hierbei im einzelnen einen Beitrag liefern, läßt sich am einfachsten an einem Beispiel erkennen. Für $p_m = 20$ und $\pi_m = 4$ lassen

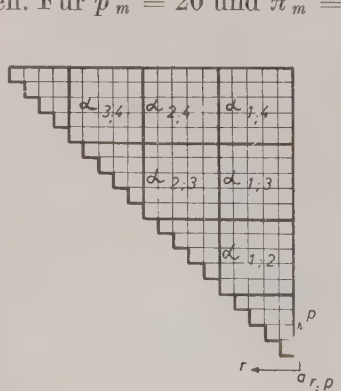


Abb. 10. Schema zur Bestimmung der gemittelten Bindungsabbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ der Näherungslösung

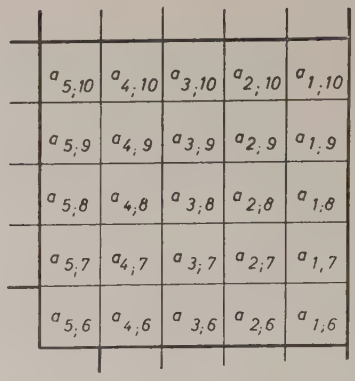


Abb. 11. Schema zur Bestimmung der gemittelten Bindungsabbauwahrscheinlichkeit $a_{1;2}$ der Näherungslösung

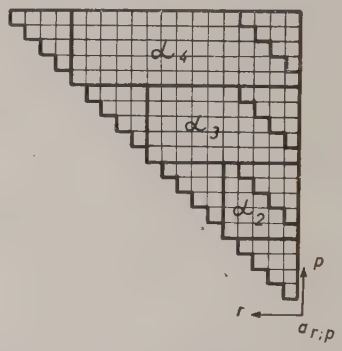


Abb. 12. Schema zur Bestimmung der gemittelten Molekülabbauwahrscheinlichkeiten a_π der Näherungslösung

sich die gemittelten Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ aus Abb. 10 ablesen. Sämtliche Wahrscheinlichkeiten $a_{r;p}$, die innerhalb eines Quadrates stehen, sind zu addieren und durch p_o (hier $= 5$) zu dividieren, um den entsprechenden Wert $a_{\varrho;\pi}$ zu erhalten. In Abb. 11 ist das zu $a_1;_2$ gehörige Quadrat noch einmal vergrößert abgebildet. Ganz entsprechend zeigt Abb. 12, wie die gemittelten Molekülabbauwahrscheinlichkeiten a_π entstehen. Hierbei werden ebenfalls sämtliche Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{r;p}$, die innerhalb eines abgegrenzten Bereiches liegen, addiert und nach Gl. [4,4] durch $2\,p_o$ dividiert.

Es zeigt sich bei letzterem das interessante Ergebnis, daß die gemittelte Molekülabbauwahrscheinlichkeit a_π eines Bereiches nicht einfach den Mittelwert der Molekülabbauwahrscheinlichkeiten der darin enthaltenen Moleküle darstellt, sondern daß diese in jedem Falle kleiner als der

Mittelwert ist*). Dies leuchtet ein, wenn z. B. bei einem Molekül vom Polymerisationsgrad p_m die Bindung Nr. 1 zerbricht, bleibt die Gesamtzahl der Moleküle des Bereiches konstant, da im gleichen Moment ein Molekül vom Polymerisationsgrad $p_m - 1$ entsteht.

Existiert ein gewisser Endpolymerisationsgrad p_e, so kann die Näherungslösung in der gleichen Weise gewonnen werden.

Der Vorteil der hier angegebenen Näherung liegt darin, daß sie auf das gleiche System von Differentialgleichungen führt, von dem ausgegangen wurde. Sämtliche Betrachtungen des letzten Kapitels über die exakte Lösung des Problems [2,6] gelten deshalb auch für die Lösungen von Gl. [4,5], insbesondere kann zur Bestimmung der Konstanten $C_{p;r}$ das gleiche Schema benutzt werden.

5. *Bestimmung der Abbaukonstanten aus dem Verlauf der Verteilung*

Von besonderem Interesse für die Diskussion möglicher Abbaumechanismen ist die Umkehr des bisherigen Problems, die Berechnung der symmetrischen Abbaukonstanten $a_{r;p}$ aus dem Verlauf der Verteilung**). Diese Aufgabe läuft darauf hinaus, in Gl. [2,6] die Abbauwahrscheinlichkeiten zu bestimmen, wenn die Teilchenzahl n_p und deren erste Ableitung $\frac{dn_p}{dt}$ bekannt sind. Es ist damit ein lineares Gleichungssystem aufzulösen, in dem die $a_{r;p}$ als Unbekannte auftreten. Es besteht aus p_m Gleichungen mit $\frac{p_m^2}{4} + (p_m - 1)$ Unbekannten. Hierbei werden, um zweckmäßig einfache Beziehungen zu erhalten, die Molekülabbauwahrscheinlichkeiten a_p ebenfalls als unabhängige Unbekannte behandelt. Auf diese Weise wird gleichzeitig eine Kontrolle in die Rechnung eingebaut.

Zur Bestimmung von x Unbekannten sind allgemein x unabhängige Gleichungen notwendig. Wie die noch fehlenden Gleichungen gewonnen werden, wird im folgenden gezeigt. Von den $\frac{p_m^2}{4} + (p_m - 1)$ Unbekannten tritt in der ersten Zeile von [2,6] nur eine auf, in der zweiten erscheinen zwei und ganz entsprechend in der q-ten Zeile q, wobei jede Abbauwahrscheinlichkeit $a_{r;p}$ insgesamt zweimal vorkommt. Bestimmt man die Unbekannten in dieser Reihenfolge und setzt die berechneten Werte ein, falls sie das zweite Mal auftreten, so nimmt für $q > p_m/2$ die Zahl der Unbekannten jeder Zeile wieder ab. Für $p_m = 6$ lauten die entsprechenden Zahlen der auftretenden Unbekannten 1, 2, 3, 4, 3, 1. Damit zerfällt das Problem der Lösung von $\frac{p_m^2}{4} + (p_m - 1)$ linearen Gleichungen mit ebensoviel Unbekannten in p_m Teilaufgaben, bei denen im einzelnen bis maximal $\frac{p_m}{2} + 1$ Unbekannte aus der gleichen Anzahl linearer Gleichungen zu berechnen sind*). Es sei z. B. die zweite Zeile herausgegriffen und an ihr die weitere Methode im einzelnen diskutiert. Die zweite Zeile von [2,6] lautet

$$\frac{dn_{m-1}}{dt} = a_{m-1;m}\, n_m - a_{m-1}\, n_{m-1} \qquad [5,1]$$

Sie enthält die zwei zu berechnenden Größen $a_{m-1;m}$ und a_{m-1}. Da zu ihrer eindeutigen Bestimmung zwei Gleichungen erforderlich sind, gilt es jetzt aus [5,1] zwei Beziehungen zu gewinnen. Dazu gibt es zwei einfache Methoden, einmal die Verwendung höherer Ableitungen für einen Zeitpunkt t_o und zum anderen den Ansatz von [5,1] für verschiedene Zeitpunkte t_i.

a) *Methode der höheren Ableitungen*

Hierbei gewinnt man die zusätzlichen Gleichungen durch einfache Differentiation von [5,1]. Für das Beispiel lautet das Ergebnis

*) Eine genaue Betrachtung der gemittelten Wahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ und a_π zeigt, daß diese gewissen Gesetzen, denen die Wahrscheinlichkeiten $a_{r;p}$ und a_p unterworfen sind, nur näherungsweise gehorchen. Im einzelnen handelt es sich hierbei um die Gln. [2,5] und [2,8]. Die genaue Untersuchung ergibt, daß die gemittelte Molekülabbauwahrscheinlichkeit a_π kleiner als die halbe Summe der zugehörigen gemittelten Bindungsabbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ ist und daß die gemittelten Bindungsabbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ nicht symmetrisch gebaut sind. Da diese Gesetze bei der exakten Lösung jedoch nicht benutzt werden, hat diese Tatsache keinen störenden Einfluß.

**) Die Bestimmung der ursprünglichen Konstanten $k_{r;p}$ nur aus dem Verlauf der Verteilung ist prinzipiell unmöglich.

*) Diese können nach bekannten Methoden gelöst werden. Vgl. hierzu z. B. G. Joos und Th. Kaluza, Höhere Mathematik für den Praktiker (Leipzig 1952), S. 8; Fr. A. Willers, Methoden der praktischen Analysis (Berlin 1950), S. 304.

$$\frac{dn_{m-1}}{dt}(t_o) = a_{m-1;m}\, n_m(t_o) - a_{m-1}\, n_{m-1}(t_o)$$
$$\frac{d^2 n_{m-1}}{dt^2}(t_o) = a_{m-1;m}\frac{dn_m}{dt}(t_o) - a_{m-1}\frac{dn_{m-1}}{dt}(t_o) \qquad [5,2]$$

Es müssen hierbei also die höheren Ableitungen der Verteilungszahl für einen Zeitpunkt t_o bekannt sein. Da in der Zeile $p_m/2$ jedoch $\frac{p_m}{2} + 1$ Unbekannte auftreten, muß ganz allgemein die $\left(\frac{p_m}{2}+1\right)$-te Ableitung vorhanden sein. Da der Verlauf der Verteilung jedoch nicht als analytische Funktion vorliegt, sondern nur in Form einer Kurve, die nur an bestimmten Punkten bekannt ist, dürfte die Bestimmung so hoher Ableitungen unsicher sein.

b) *Methode der verschiedenen Meßpunkte*

Die letztgenannten Schwierigkeiten kann man umgehen, falls man die zweite Methode anwendet. Hierbei wird einfach die Gleichung [5,1] für so viele verschiedene Meßpunkte angeschrieben, wie Unbekannte in ihr enthalten sind. Für das Beispiel lautet das Ergebnis:

$$\frac{dn_{m-1}}{dt}(t_o) = a_{m-1;m}\, n_m(t_o) - a_{m-1}\, n_{m-1}(t_o)$$
$$\frac{dn_{m-1}}{dt}(t_1) = a_{m-1;m}\, n_m(t_1) - a_{m-1}\, n_{m-1}(t_1) \qquad [5,3]$$

Ganz analog gilt hier, daß die Verteilungszahlen an $\frac{p_m}{2} + 1$ verschiedenen Meßpunkten bekannt sein müssen. Außerdem an wenigen Stellen die erste Ableitung, die sich jedoch graphisch in einfacher Weise bestimmen läßt. Dies dürfte eher durchführbar sein, so daß die zweite Methode realisierbar erscheint.

Existiert ein Endpolymerisationsgrad p_e, so läuft die Rechnung ganz ähnlich und bricht an der Zeile $p_m - p_e$ ab.

Sind die Verteilungswerte nicht für jeden Polymerisationsgrad p bekannt, sondern in Umkehrung zur Näherungslösung nur die Mittelwerte über gewisse Bereiche p_o, so kann man mit dem gleichen Verfahren die entsprechenden gemittelten Abbauwahrscheinlichkeiten $a_{\varrho;\pi}$ und a_π bestimmen. Hierbei ist jedoch zu beachten, daß auf Grund der fehlenden Symmetriebedingung die Zahl der Unbekannten sich auf $\frac{\pi_m}{2}(\pi_m + 1)$ erhöht. In diesem Fall wächst die Zahl der Unbekannten mit jeder Zeile bis auf den maximalen Wert $\pi_m - 1$. Dies ergibt jedoch keine prinzipiellen Änderungen, so daß die Rechnung also auch in diesem Falle angewendet werden kann.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß dieses Verfahren kein Kriterium liefert, ob überhaupt eine lineare Schrittreaktion vorliegt. Man erhält immer irgendwelche Werte für die Abbaukonstanten, auch wenn der Abbau anderen Gesetzen gehorcht. Für ein Kriterium der Linearität des Abbaumechanismus hat man gemäß Gl. [3,15] die Abbaukurven zu berechnen und im gesamten Bereich mit den experimentell gemessenen Kurven zu vergleichen.

Zusammenfassung

In der Arbeit wird eine Methode zur praktischen Anwendung der mathematischen Ergebnisse der statistischen Theorie des Abbaus von Kettenmolekülen angegeben. Ausgehend von dem Ansatz und der Lösung von R. Simha (16) wird für die Berechnung der in der mathematischen Lösung auftretenden zahlreichen Konstanten ein Schema aufgestellt. Ferner wird der Spezialfall behandelt, daß der Abbau nicht bis zum Monomeren verläuft. Außerdem wird eine Näherungslösung für jene Fälle angegeben, in denen die exakte Lösung infolge des großen Rechenaufwandes nicht anwendbar ist. Abschließend wird kurz das umgekehrte Problem, die Berechnung der Abbauwahrscheinlichkeiten aus experimentell bestimmten Abbaukurven, behandelt.

Literatur

1) Achhammer, B. G., M. J. Reiney und F. W. Reinhart, J. Res. nat. Bur. Standards **47**, 116 (1951); B. G. Achhammer, F. W. Reinhart und G. M. Kline, J. Res. nat. Bur. Standards **46**, 391 (1951); B. Aktinson und A. B. Trenwith, J. chem. Soc. (London) **1953**, 2082; E. J. Arlman, J. Polymer Sci. **12**, 547 (1954); E. Atherton, J. Polymer Sci. **5**, 378 (1950); E. M. Boldebuck, Kunststoffe **43**, 149 (1953); S. Bywater, J. physic. Chem. **57**, 879 (1953); D. Druesedow und C. F. Gibbs, Mod. Plastics **30**, 123 (1953); G. Goldstein, und K. G. Stern, J. Polymer Sci. **5**, 687 (1950); W. A. Golubzowa, Ber. Akad. Wiss. UdSSR N. S. **84**, 701 (1952); J. Goodman, J. Polymer Sci. **13**, 175 (1954); N. Grassie, Trans. Faraday Soc. **48**, 379 (1952), **49**, 835 (1953); H. Hopff, Kunststoffe **42**, 423 (1952); H. H. G. Jellinek, J. Polymer Sci. **3**, 850 (1949), **4**, 1 und 13 (1949), **10**, 506 (1953); H. H. G. Jellinek und L. B. Spencer, J. Polymer Sci. **8**, 573 (1952); H. H. G. Jellinek und K. J. Turner, J. Polymer Sci. **11**, 353 (1953); S. L. Madorsky, J. Polymer Sci. **9**, 133 (1952), **11**, 491 (1953), **13**, 185 (1954); S. L. Madorsky, V. E. Hart, S. Straus und V. A. Sedlak, J. Res. nat. Bur. Standards **51**, 327 (1953); G. Oakes und R. B. Richards, J. Chem. Soc. (London) **1949**, 2929; R. Simha, Trans. New York Acad. Sci. Ser. II, **14**, 151 (1952); M. Stacey und F. G. Pautard, Chem. and Ind. **1952**, 1058; S. Straus und S. L. Madorsky, J. Res. nat. Bur. Standards **50**, 165 (1953); G. Tasset und G. Smets, J. Polymer Sci. **12**, 517 (1954); D. Tischtschenko und T. Fjedorischtschew, J. angew. Chem. **26**, 393 (1953); K. Vesely, Chem. Listy **46**, 771 (1952) zit. Chem. Technik **5**, 228 (1953); P. D. Zemany, Nature (London) **171**, 391 (1953);

2) Arlman, E. J., J. Polymer Sci. **12**, 547 (1954); C. Emery und W. E. Kohen, Austral. J. appl. Sci. **2**, 473 (1951); A. af Ekenstam, Ber. dtsch. chem. Ges.

69, 549 (1936); K. Freudenberg und G. Blomqvist, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 2070 (1935); K. Freudenberg und W. Kuhn u. a., Ber. dtsch. chem. Ges. **63**, 1510 (1930); G. Goldstein und K. G. Stern, J. Polymer Sci. **5**, 687 (1950); R. N. Haward, J. Polymer Sci. **5**, 635 (1950); E. Husemann, Makromol. Chem. **1**, 140 (1947); E. Husemann und M. Goecke, Makromol. Chem. **2**, 298 (1948); E. Husemann und R. Lötterle, Makromol. Chem. **4**, 278 (1950); L. Jörgensen, zit. Makromol. Chem. **9**, 26 (1952); A. M. Liquori und A. Mele, Gazz. chim. ital. **82**, 828 (1952); K. H. Meyer, H. Hopff und H. Mark, Ber. dtsch. chem. Ges. **1**, 1103 (1929); A. Sharples, J. Polymer Sci. **8**, 393 (1954); G. V. Schulz und E. Husemann, Z. Naturforschg. **1**, 268 (1946); G. V. Schulz und G. Sing, Chem. Ber. **80**, 335 (1947); H. Staudinger u. a., Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 2912 (1929); O. L. Wheeler, S. L. Ernst und R. N. Crozier, J. Polymer Sci. **8**, 409 (1952).

3) Alexander, P. und M. Fox, J. Polymer Sci. **12**, 533 (1954); A. B. Bestul und H. V. Belcher, J. appl. Physics **24**, 1011 (1953); M. Pike und W. F. Watson, J. Polymer Sci. **9**, 229 (1952); F. Sonntag, und E. Jenckel, Kolloid-Z. **135**, 1 und 81 (1954).

4) Alexander, P. und M. Fox, J. Polymer Sci. **12**, 533 (1954); K. Edelmann, Faserforschg. und Textiltechn. **4**, 407 (1953); G. Goldstein und K. G. Stern, J. Polymer Sci. **5**, 687 (1950); H. H. G. Jellinek und G. White, J. Polymer Sci. **6**, 757 (1951), **7**, 21 (1951), **7**, 33 (1951); M. Koshino und J. Miyagawa, J. chem. Soc. Japan **54**, 193 (1951); A. R. Lockwood, A. E. James und G. F. Pautard, Research **4**, 46 (1951); H. W. Melville und A. J. R. Murray, Trans. Faraday Soc. **46**, 996 (1950); H. Pfleiderer, Diss. (Stuttgart 1951); R. O. Prudhomme, Nuovo Cimento **7**, 278 (1950/51); N. Sata, H. Okuyama und K. Chujo, Kolloid-Z. **121**, 46 (1951); G. Schmid, Der Ultraschall in der Medizin (Zürich 1949) S. 55; G. Schmid und E. Beuttenmüller, Z. Elektrochem. **49**, 325 (1943); G. Schmid, G. Paret und H. Pfleiderer, Kolloid-Z. **124**, 150 (1951); G. Schmid und O. Rommel, Z. phys. Chem. Abt. A **185**, 97 (1939); M. Stacey, Research **4**, 48 (1951).

5) Achhammer, B. G., M. J. Reiney und F. W. Reinhart, J. Res. nat. Bur. Standards **47**, 116 (1951); B. G. Achhammer, F. W. Reinhart und G. M. Kline, J. Res. nat. Bur. Standards **46**, 391 (1951); P. Alexander, A. Charlesby und M. Ross, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A **223**, 392 (1954); M. Fox, C. R. hebd. Seances Acad. Sci. **237**, 1682 (1953); A. Sippel, Melliand Textilber. **33**, 645 (1952).

6) Alexander, P. A. Charlesby und M. Ross, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **223**, 392 (1954); A. Charlesby und M. Ross, Nature (London) **171**, 1153 (1953); K. Little, Nature (London) **170**, 1075 (1952).

7) Simha, R. und L. A. Wall, J. physic. Chem. **56**, 707 (1952).

8) Simha, R., J. Polymer Sci. **9**, 465 (1952); **10**, 499 (1953).

9) Simha, R. L., L. A. Wall und P. J. Blatz, J. Polymer Sci. **5**, 615 (1950).

10) Kuhn, W., Z. phys. Chem. Abt. A **159**, 368 (1932); Chem. Ber. **63**, 1503 (1930).

11) Kuhn, W., C. C. Molster und K. Freudenberg, Chem. Ber. **65**, 1179 (1932). [(1932).

12) Klages, F. Z. phys. Chem. Abt. A **159**, 357

13) Flory, P. J., J. Amer. chem. Soc. **58**, 1877 (1936).

14) Mark, H. und R. Simha, Trans. Faraday Soc. **36**, 611 (1940).

15) Sakurada, I. und S. Okamura, Z. phys. Chem. Abt. A **187**, 289 (1940).

16) Simha, R., J. appl. Phys. **12**, 569 (1941).

17) Durfee, W. H. und Z. J. Kertesz, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1196 (1940).

18) Montroll, W. und R. Simha, J. chem. Physics **8**, 721 (1940). [(1953).

19) Jellinek, H. H. G., J. Polymer Sci. **10**, 457

20) Jellinek, H. H. G. und G. White, J. Polymer Sci. **6**, 745 (1951).

21) Simha, R. und L. A. Wall, J. Polymer Sci. **6**, 39 (1951).

22) Sata, N. und M. Okuyama, Z. Elektrochem. **58**, 196 (1954). [(1952).

23) Jellinek, H. H. G., J. Polymer Sci. **9**, 369

24) Burnett, G. M. und P. R. E. J. Cowley, Trans. Faraday Soc. **49**, 1490 (1953).

25) af Ekenstam, A., Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 553 (1936). [(1940).

26) Schmid, G., Z. phys. Chem. Abt. A **186**, 113

27) Cassasa, J. Polymer Sci. **4**, 405 (1949).

28) Jellinek, H. H. G., J. Polymer Sci. **5**, 264 (1950).

29) Simha, R., J. Polymer Sci. **5**, 515 (1950).

Lehrstuhl für Mechanik, Technische Hochschule, Aachen

Exakte Viskosimetrie und Modelltheorie für die Rheologie*)

Von F. Schultz-Grunow, Aachen

Mit 21 Abbildungen

(Eingegangen am 28. Juli 1954)

In der Rheologie ist es üblich, sich spezieller hypothetischer Fließformeln, z. B. der Maxwellschen zu bedienen**), indem man willkürlich die Gültigkeit voraussetzt und die Versuchsergebnisse mit ihnen in Übereinstimmung zu bringen sucht. Bei der vielfachen Unterschiedlichkeit rheologischer Substanzen stellt das aber eine unzulässige Einengung der Betrachtung dar. Auch die Verallgemeinerung eines, für eine spezielle Flüssigkeit als gültig befundenen Reibungsgesetzes ist nicht sinnvoll, da man schwerlich vom Speziellen auf das Allgemeine schließen kann. Das geschieht z. B. in der Weise, daß man im Newtonschen Reibungsgesetz

*) Vortrag gehalten auf der Arbeitstagung des Fachausschusses Rheologie im VDI in Marburg/Lahn am 5. 3. 1954.

**) Diese Art der Betrachtung trat z. B. auf dem intern. Rheologenkongress in Oxford, 1953, hervor, s. Proc. 2. Intern. Congr. on Rheology, London 1954.

$$\tau = \eta \cdot \dot{\gamma} ,$$

wo τ die Schubspannung, $\dot{\gamma}$ die Schergeschwindigkeit, η die Zähigkeit bedeutet, nun diese selbst als Funktion der Schergeschwindigkeit ansetzt und als „scheinbare Viskosität" bezeichnet, ohne zu bedenken, daß man nach dieser „Verallgemeinerung" weniger besitzt als vorher, nämlich nur die triviale Voraussetzung einer Abhängigkeit τ ($\dot{\gamma}$), während im Newtonschen Gesetz dadurch, daß η eine reelle Stoffkonstante ist, eine physikalische Aussage steckt. Diese und andere Scheingrößen sind für eine erste Verständigung über Fließerscheinungen dienlich und auch nur hierfür gedacht; sie dürfen aber nicht darüber hinwegtäuschen, daß sie nichts über das wirkliche mechanische Verhalten auszusagen vermögen, ist es doch z. B. noch nicht einmal gesagt, daß eine Zähigkeit im Newtonschen Sinne besteht. Eine Beschreibung des wirklichen mechanischen Verhaltens kann sich nur auf reelle physikalische Konstanten gründen.

Diesem Stand entspricht die heute übliche Meßtechnik, deren Name, Viskosimetrie, bereits auf die unzulässige Annahme hindeutet, nichtnewtonsche Flüssigkeiten würden eine „verallgemeinerte" Viskosität im Newtonschen Sinne besitzen. Zudem verwirklichen die Meßgeräte, als Viskosimeter, Rheometer bezeichnet, mit wenigen Ausnahmen unbekannte Bewegungsvorgänge. Außerdem bleibt die Übertragbarkeit der Meßergebnisse auf einen anderen Fall, ob er geometrisch ähnlich ist oder nicht, völlig offen. Auf das Experiment ist man aber sehr angewiesen; denn wenn schon bei den Newtonschen Flüssigkeiten die Zahl der theoretischen Lösungen gering ist, so muß dies erst recht für die komplizierteren nichtnewtonschen gelten, deren Fließgesetze zudem oft unbekannt sind.

Um diesem unbefriedigenden Umstand abzuhelfen, soll hier gezeigt werden, wie man auch bei rheologischen Flüssigkeiten zu reellen Stoffkonstanten kommen und das Reibungsgesetz aufstellen kann ohne jede Hypothese, sondern nur durch Befragung des Experimentes. Das Reibungsgesetz wird sich in einer Beziehung zwischen dimensionslosen Kenngrößen darstellen, das für alle geometrisch ähnlichen Fälle und zumindest für alle untersuchten Stoffe gültig ist. Das wird an dem praktischen Beispiel des Rührens nachgeprüft. Auch für einen schwierigeren, nichtstationären Fließvorgang wird das Fließgesetz hergeleitet. Näher auf die Viskosimetrie eingehend, wird das Geschwindigkeitsprofil in Kapillaren experimentell ermittelt und theoretisch ausgewertet, ferner wird gezeigt, warum das Höppler-Viskosimeter für rheologische Stoffe nicht brauchbar ist.

Weil es sich um Viskosimetrie handeln soll, beschränken sich die Ausführungen auf hochviskose Flüssigkeiten, wobei die Bezeichnung insofern irreführend ist, als, wie gesagt, solche Flüssigkeiten keine Viskosität im Newtonschen Sinne besitzen. Eine Fließgrenze bleibt hier also unberücksichtigt.

Im allgemeinsten Fall, daß die Schergeschwindigkeit und Schubspannung zeitlich veränderlich sind, wird unter der Voraussetzung, daß geometrisch ähnliche Vorgänge verglichen werden, ein funktioneller Zusammenhang zwischen der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, der Schubspannung τ, der zeitlichen Änderung $\dot{\tau}$ und der Zeit t bestehen, so daß man

$$\dot{\gamma} = f\,(\tau, \dot{\tau}, t)$$

schreiben kann. Die Forderung der dimensionslosen Schreibweise läßt hier die Einführung von vier Stoffkonstanten, A, C, G, t^* zu, indem man schreibt

$$\frac{\dot{\gamma}}{C} = \Phi\left(\frac{\tau}{A}, \frac{\dot{\tau}}{GC}, \frac{t}{t^*}\right)$$

Die Art der Funktion Φ soll, wie gesagt, völlig offen bleiben. Keine der Konstanten läßt sich als Viskosität bezeichnen. Lediglich im Fall verschwindender Schubspannungen wird das Verhältnis A/C zur Zähigkeit, weil hochzähe Flüssigkeiten im Grenzfall verschwindender Schubspannungen Newtonsche Flüssigkeiten werden. Die Fließkurve für den stationären Fall $\dot{\gamma} = f(\tau)$ besitzt nämlich jedenfalls bei $\tau = 0$ eine Tangente. Diese gibt den im Newtonschen Reibungsgesetz auftretenden linearen Zusammenhang zwischen τ und $\dot{\gamma}$. Bei dem linearen Zusammenhang können die beiden Konstanten A, C zu einer Konstanten, der Newtonschen Zähigkeit, zusammengefaßt werden.

Darüber hinaus liefert die Ähnlichkeitstheorie eine Aussage, in welchen dimensionslosen Kombinationen diese Konstanten und die übrigen Einflußgrößen auftreten. Damit wird der funktionelle Zusammenhang Φ so weit wie überhaupt möglich verallgemeinert indem an Stelle der Einzelabhängigkeiten von den Einfluß-

größen die Abhängigkeit von ihren dimensionslosen Kombinationen, sog. Kennzahlen, tritt, die in allen geometrisch ähnlichen Fällen die gleiche ist. Hiermit ist auch die Antwort darauf gegeben, ob und wie die Übertragbarkeit auf einen anderen Fall möglich ist: Die Beziehung zwischen den dimensionslosen Kenngrößen ist für alle geometrisch ähnlichen Fälle die gleiche. Im Fall von vier Stoffkonstanten hat man vier derartige Kennzahlen.

$$Re = \frac{\varrho l v}{C/A}, \quad K_2 = \frac{v}{lC}, \quad K_3 = \frac{G}{A}, \quad K_4 = Ct^*$$

Hier bedeuten ϱ die Dichte, v, l charakteristische Werte von Geschwindigkeit und Abmessung.

Die Zahl der Variablen hat sich durch diese Darstellung nicht vermindert. Der Vorteil der Kennzahlen wird sich erst dadurch ergeben, daß alle Kennzahlen nicht gleichstarken Einfluß haben und daher die eine oder andere unterdrückt werden kann.

Würde auch eine Fließgrenze τ_0 bestehen, so bestünde die weitere Kennzahl $K_5 = \tau_0/A$. Ferner können weitere Kennzahlen zur Festlegung der geometrischen Ähnlichkeit auftreten. Die erste Kennzahl kann man als verallgemeinerte Reynoldssche Zahl bezeichnen, weil im Grenzfall sehr kleiner Schubspannungen eine hochviskose Flüssigkeit, wie gesagt, eine Newtonsche mit der Zähigkeit C/A ist. Die Abhängigkeit von K_2 wurde bereits von Büche (2) für dicke Pasten, die, weil sie Suspensionen sind und daher sich anders verhalten, allerdings hier ausgeschlossen sind, vermutet. Die Kenngröße K_3 tritt bei Relaxation auf; in ihr hat G die Bedeutung eines Schubmoduls, und K_4 tritt bei Nachwirkung auf, für die die Zeit t^* charakteristisch ist. Der Fließzustand ist also nicht wie bei der newtonschen Flüssigkeit von einer einzigen Kennzahl, der Reynoldsschen, sondern von mehreren abhängig. Das gilt auch für alle Strömungserscheinungen, die man von den newtonschen Flüssigkeiten her kennt, wie z. B. die Ablösung.

Hiermit wird das Fließverhalten eines Stoffes auf die Kenntnis verschiedener Stoffkonstanten zurückgeführt. Die Konstanten A, C lassen sich, wie früher gezeigt (3), im stationären Versuch mit dem Couette-Viskosimeter ermitteln. Bei der Ermittlung von G besteht die noch nicht überwundene Schwierigkeit, die zeitliche Änderung der Schubspannung, $\dot{\tau}$, zu messen. Die vierte Konstante t^* kann durch einen Anfahrversuch mit dem Couette-Viskosimeter ermittelt werden, indem man bei plötzlich aufgebrachtem Drehmoment konstanter Größe die Änderung der Drehzahl mißt.

Um festzustellen, welche der Kennzahlen im technischen Anwendungsbereich von vorherrschendem Einfluß sind, wurde, wie dies in der Strömungslehre üblich ist, der in verschiedenen Fällen gemessene Strömungswiderstand der Flüssigkeit mit dem Staudruck dimensionslos gemacht und über der verallgemeinerten Reynoldsschen Zahl aufgetragen. Als Flüssigkeit wurde Acronal 4F verwendet, dessen Konstanten A, C im Couette-Viskosimeter ermittelt worden waren (3). Abb. 1 zeigt, daß für den Rohrwiderstand λ merkliche Abweichungen von der Blasiusgeraden, die für newtonsche Flüssigkeiten gilt, besteht, Abb. 2 zeigt das gleiche für das Couette-Viskosimeter nach früher mitgeteilten Messungen (3). Dort bedeutet τ die am äußeren Zylinder herrschende Wandschubspannung, r ist der innere Halbmesser des äußeren Zylinders, ω die Winkelgeschwindigkeit, ϱ die Dichte. Schließlich zeigen Abb. 3, 4 den gleichen Sachverhalt für zwei Serien von je geometrisch ähnlichen Rührwerken. Jede Serie bestand aus drei Rührwerken, deren Größen sich wie 4,2:3,1:1 verhielten. Als Rührer wurden bei der einen Serie in ihrer Ebene sich drehende Kreisscheiben und bei der denn jeweils aus zwei runden Stäben gebildete Kreuze verwendet (Abb. 5). Die Rührbehälter waren zylindrisch, in sich geschlossen und ohne Lufteinschluß gefüllt,

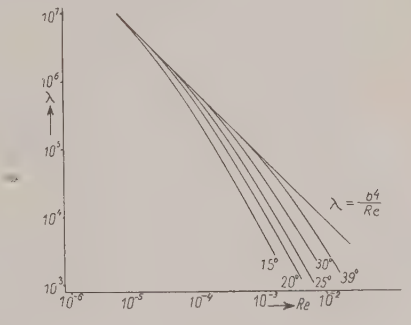


Abb. 1. Rohrwiderstand in der üblichen Auftragung. Der mit dem Staudruck dimensionslos gemachte Widerstand aufgetragen über der Reynoldsschen Zahl

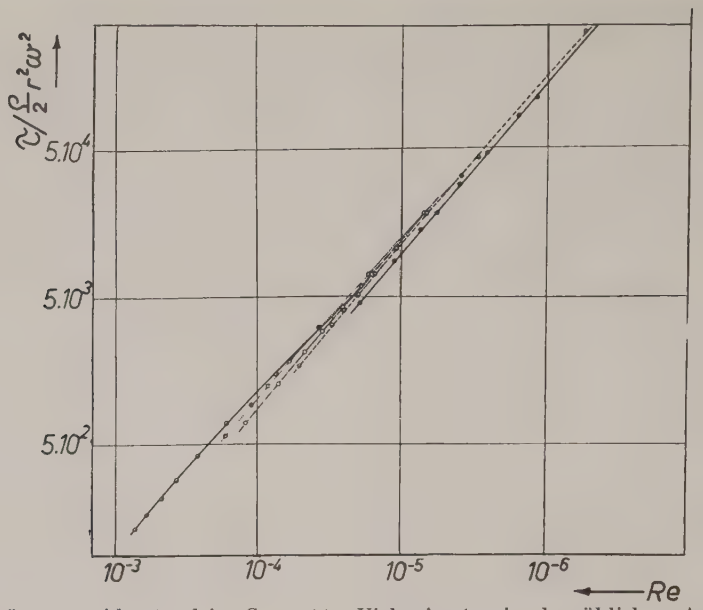


Abb. 2. Strömungswiderstand im Couette-Viskosimeter in der üblichen Auftragung

um die Abhängigkeit von der Froudeschen Zahl auszuschalten. Der Meßbereich erstreckte sich von 0 – 60000 Dyn/cm², während der technisch wichtige Bereich nach Meskat (4) bis 80000 Dyn/cm² reicht. Die maximale Umdrehungsgeschwindigkeit der Rührer lag bei 0,5 m/s also nach den Angaben von Erdmenger und Neidhardt (5) an der unteren Grenze des praktisch wichtigen Bereiches

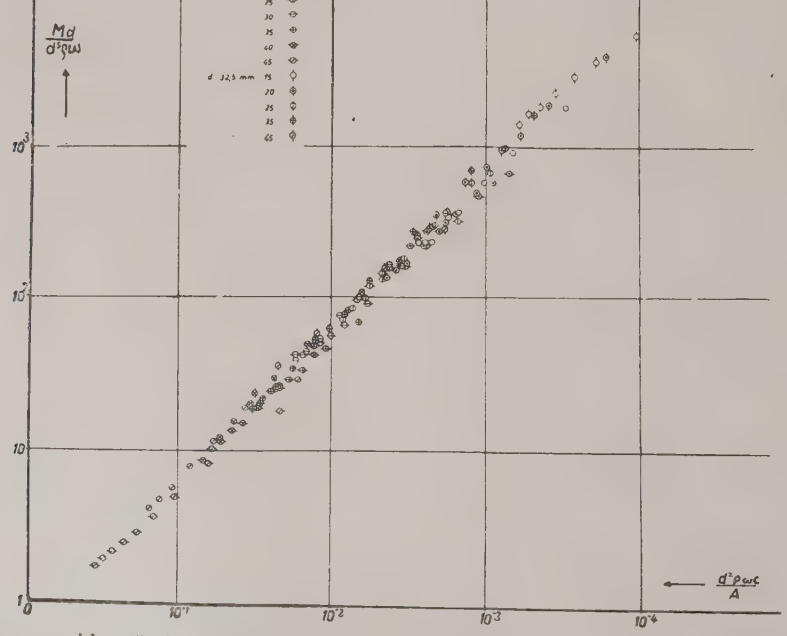


Abb. 3. Strömungswiderstände geometrisch ähnlicher Rührwerke mit Kreisscheiben als Rührer in der üblichen Auftragung

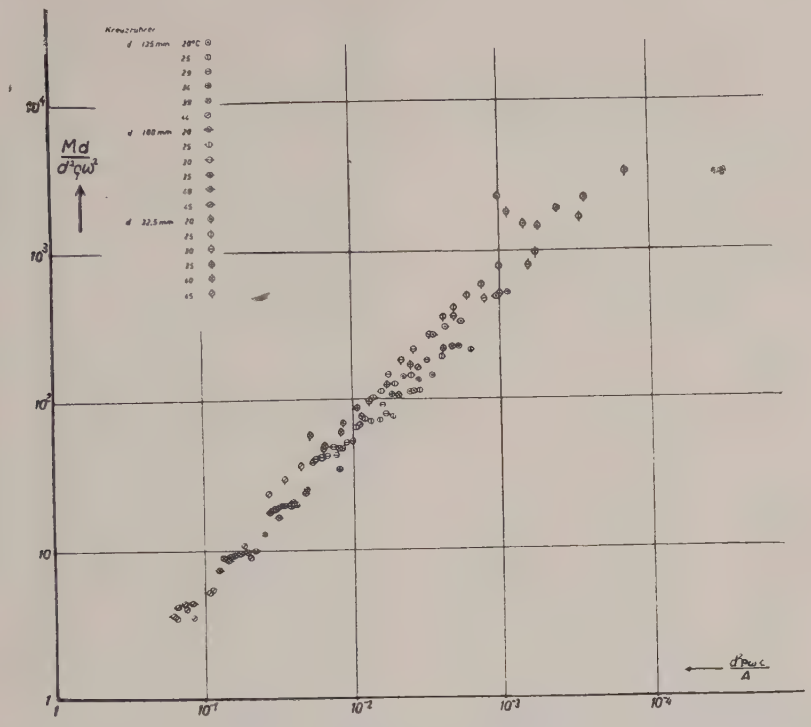


Abb. 4. Strömungswiderstände geometrisch ähnlicher Rührwerke mit Kreuzen als Rührer in der üblichen Auftragung

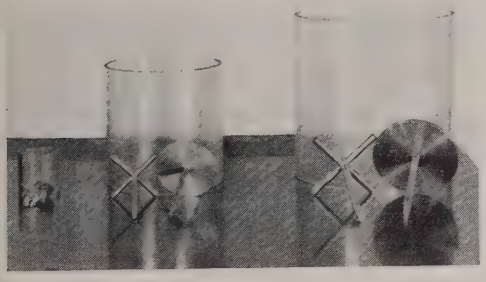


Abb. 5. Die verwendeten Rührer und Rührgefäße

In Abb. 3, 4 bedeutet M_d das gemessene Drehmoment, d den Rührerdurchmesser. Jede der in Abb. 3, 4 durch verschiedene Meßpunkte unterschiedenen Meßreihen wurde mit einem Rührwerk bei je einer Temperatur ausgeführt. Bei einer Newtonschen Flüssigkeit müßten sämtliche Meßpunkte auf einer Geraden liegen. Wenn dies auch bei der Kreisscheibe (Abb. 3) näherungsweise zutrifft, so zeigen doch die verschiedenen Meßreihen systematische, mit der Reynoldsschen Zahl wachsende Abweichungen, in dem die Punkte einer Meßreihe jeweils auf einer Geraden liegen, die zur mittleren Geraden durch sämtliche Meßpunkte geneigt sind. Bei größerem Versuchsbereich würden sich also größere Abweichungen zeigen. Im Fall des Kreuzrührers (Abb. 4) sind die systematischen Abweichungen wesentlich größer, sie betragen bis 40 %.

Macht man dagegen den Strömungswiderstand mit der Konstanten A dimensionslos und trägt über der Kennzahl K_2 auf, so fallen alle Punkte auf eine Kurve. In der Kennzahl K_2 wurde statt v/l die Winkelgeschwindigkeit ω eingeführt. Diese Kennzahl erweist sich also als die maßgebende und nicht die Reynoldsche Zahl. Bei der Rohrströmung und für das

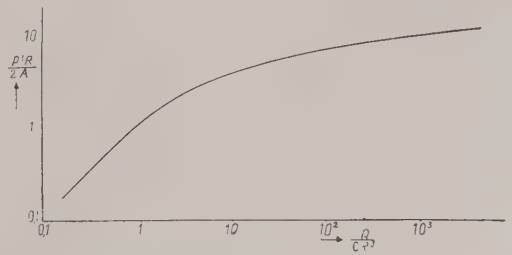


Abb. 6. Rohrwiderstand in der neuen Auftragung. Der mit der Konstanten A dimensionslos gemachte Rohrwiderstand aufgetragen über der Kennzahl K_2, Q = sek. Durchflußmenge, R = Rohrradius, p' = Druckgefälle.

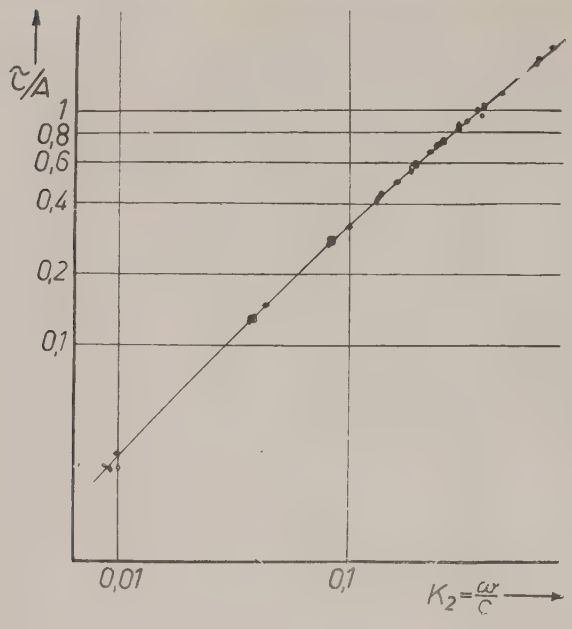


Abb. 7. Strömungswiderstand des Couette-Viskosimeters in der neuen Auftragung

Couette-Viskosimeter ist die alleinige Abhängigkeit des Strömungswiderstandes von K_2 nach Abb. 6, 7 offenbar exakt. Das bestätigt die frühere Feststellung (3), daß Acronal 4F dem Prandtlschen Fließgesetz folgt, für welches die alleinige Abhängigkeit von K_2 tatsächlich exakt ist. Daher konnte die für das Rohr gezeigte Kurve (Abb. 6) unmittelbar der Arbeit von Prandtl und Vandrey (1) entnommen werden. Bei den Rührwerken verschwindet bei der Auftragung über K_2 praktisch die Streuung, wie die Abb. 8, 9 zeigen, sie beträgt jetzt im Mittel nur 7 %. In dieser Streuung mag sich noch ein Einfluß der übrigen Kennzahlen zeigen. Damit ist das Widerstandsgesetz hochviskoser Flüssigkeiten für den stationären Fall festgestellt, nämlich die vorherrschende Abhängigkeit des mit der Konstanten A dimensionslos gemachten Strömungswiderstandes von der Kennzahl K_2.

Die Abhängigkeit von der Kennzahl K_4, die im nichtstationären Fall auftritt, wurde, wie erwähnt, durch Anfahrversuche im Couette-Viskosimeter bei verschiedenen konstanten Drehmomenten ermittelt. Das Moment wurde durch über Faden und Rolle wirkende Fallgewichte (G in Abb. 10) erzeugt, die plötzlich aufgelegt wurden. Die sich einstellende Drehung wurde in Abhängigkeit

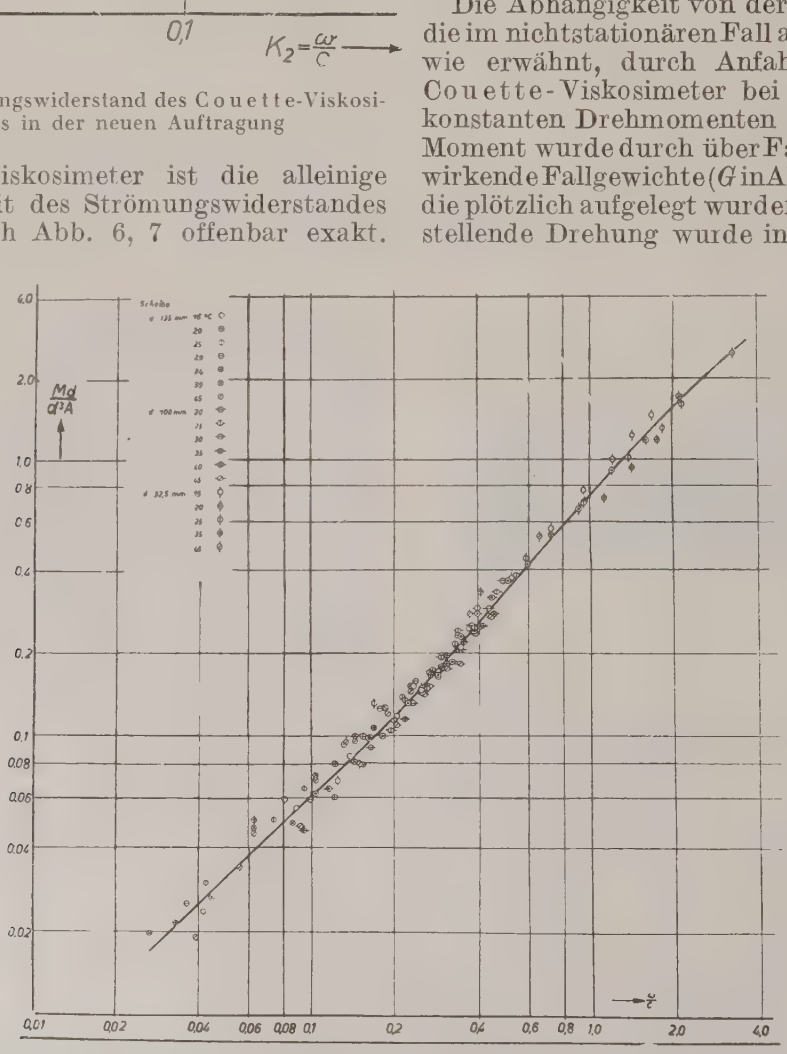


Abb. 8. Strömungswiderstände geometrisch ähnlicher Rührwerke mit Kreisscheiben als Rührer. Neue Auftragung

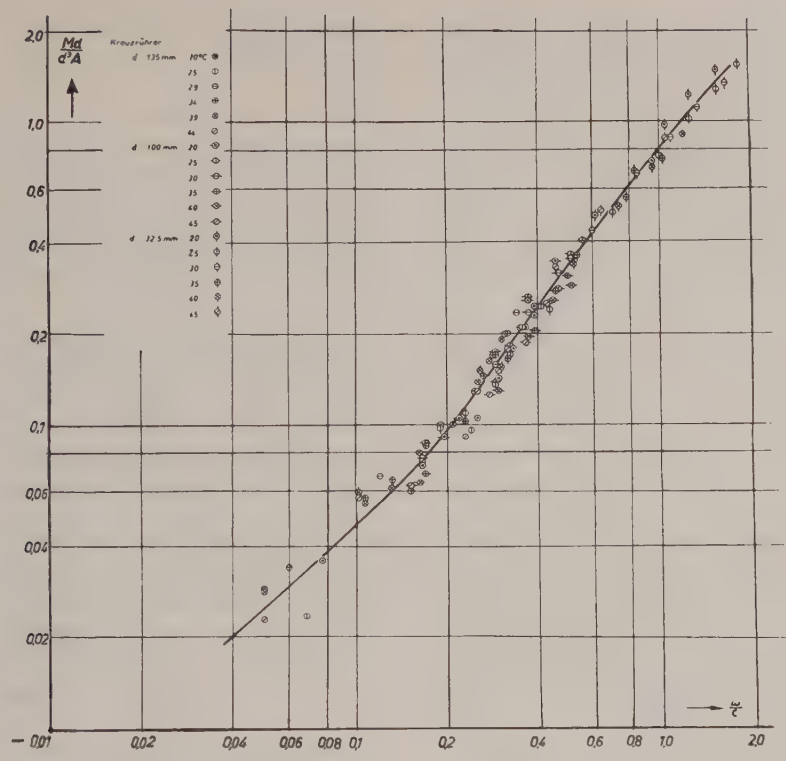


Abb. 9. Strömungswiderstände geometrisch ähnlicher Rührwerke mit Kreuzen als Rührer. Neue Auftragung

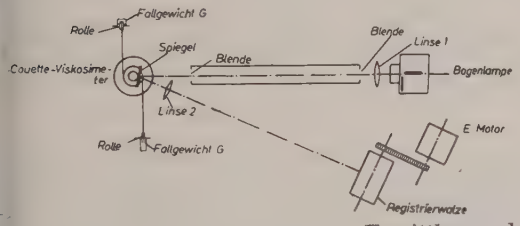


Abb. 10. Versuchsapparatur zur Ermittlung der Zeitkonstanten t^* im anfahrenden Couette-Viskosimeter

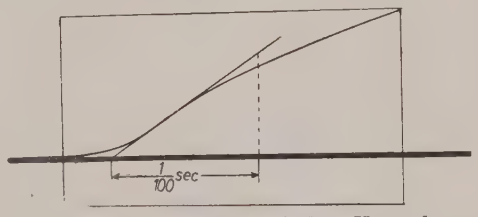


Abb. 11. Eines der photographischen Versuchsergebnisse über das Anfahren des Couette-Viskosimeters bei konstantem Moment. Drehwinkel aufgetragen über der Zeit

von der Zeit photographisch festgehalten durch einen von einem sich mitdrehenden Spiegel auf eine mit konstanter Drehzahl rotierende und mit lichtempfindlichem Papier belegte Registrierwalze geworfenen Lichtstrahl. Eine der erhaltenen photographischen Aufzeichnungen zeigt Abb. 11. Es wurde die mit der Apparateträgheit korrigierte Neigung der Tangente im Wendepunkt ausgewertet. Sie stellt die Anfangsbeschleunigung dar, denn der erste Anfang der Kurve ist durch die Apparateträgheit verfälscht. Die Versuchsresultate in der neuen dimensionslosen Darstellung über der Konstanten K_2 sind in Abb. 12 wiedergegeben. Auf Grund der vorstehenden Ausführungen durfte die Abhängigkeit von der Reynoldsschen Zahl unberücksichtigt bleiben. Die Bezeichnungen haben die gleiche Bedeutung wie in den früheren Abbildungen. Da die bei verschiedenen Temperaturen aufgenommenen Kurven, die im übrigen durch den Nullpunkt verlaufende Gerade sind, nicht aufeinanderfallen, zeigt sich der Einfluß einer weiteren Kennzahl. Zu den Versuchen ist zu bemerken, daß allein bei 50 °C sich größere Abweichungen der Versuchspunkte von einer mittleren Geraden ergaben. Diese Erscheinung dürfte keine Versuchsungenauigkeit, sondern eine Anomalie der Versuchsflüssigkeit sein, die ebenfalls Acronal 4F war. Tatsächlich hatte sich bei früheren Messungen im Couette-Viskosimeter (3) im Verlauf der Konstanten A über der Temperatur (Abb. 13) ein ausgesprochenes Minimum ergeben.

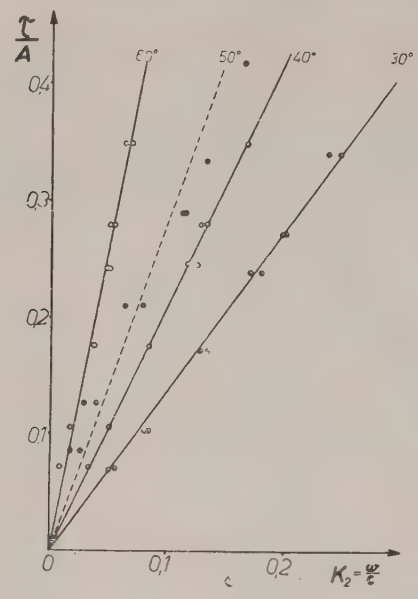


Abb. 12. Dimensionslose Auswertung der Anfahrversuche bei verschiedenen Temperaturen

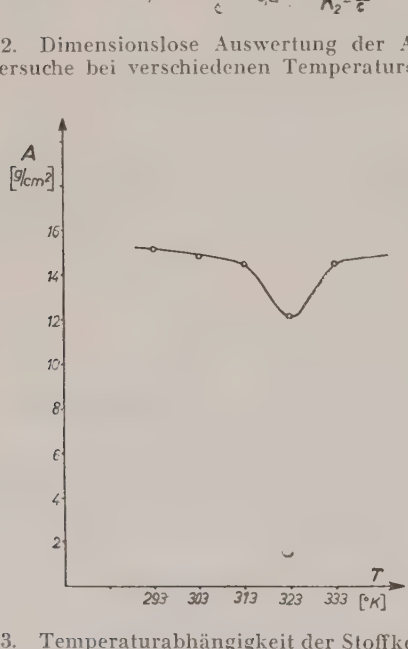


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Stoffkonstanten A für Acronal 4F

Zur Ermittlung der Gesetzmäßigkeit, die sich in Abb. 12 offenbart, wurde die Neigung zunächst versuchsweise dem Kehrwert von K_4 gleichgesetzt und hieraus die Zeitkonstante t^* berechnet. Damit ergibt sich eine reine Abhängigkeit der Konstanten t^* von der absoluten Temperatur, weil in Abb. 12 als einziger Parameter die Temperatur auftritt. Die logarithmische Auftragung dieser Abhängigkeit, die in Abb. 16 wiedergegeben ist, zeigt sehr genau einen gradlinigen Verlauf mit Ausnahme des Meßpunktes bei 50 °C, welche Abweichung wie gesagt auf die Anomalie zurückzuführen ist. Es bestätigt sich also die Gesetzmäßigkeit

$$\frac{Md}{2r^2\pi h A} = K_2 \cdot K_4^{-1}.$$

h bedeutet die Höhe des inneren, sich hier drehenden Zylinders im Couette-Viskosimeter.

Die Auswertung der in Abb. 16 dargestellten Abhängigkeit führt zu der Beziehung

$$t^* = C_1 \, e^{C_2/T}$$

mit T = absoluter Temperatur und mit den Konstanten $C_1 = 1{,}2 \cdot 10^{-17}$ s, $C_2 = 11100°$ womit auch die Zeitkonstante t^* ermittelt ist.

Es ist interessant, diese für t^* erhaltene Formel mit der Prandtlschen Platzwechseltheorie in Beziehung zu bringen, weil sich diese für die verwendete Versuchsflüssigkeit, die wiederum Acronal 4 war, als zutreffend erwiesen hatte (3).

Die Prandtlsche Theorie liefert die Beziehung

$$\frac{A}{C} = B_1 \, e^{B_2/T},$$

wo B_1, B_2 Konstanten sind. Mit den im Couette-Viskosimeter ermittelten Konstanten A, C, deren Abhängigkeit von der Temperatur in Abb. 13, 14 wiedergegeben ist, ergab sich der in Abb. 15 dargestellte Verlauf des Verhältnisses A/C. Aus den Meßpunkten ergaben sich die Werte

$$B_1 = 3{,}47 \cdot 10^{-11} \text{ gs/cm}^2, \quad B_2 = 7500 \text{ °K}.$$

Zur Kontrolle ist der mit diesen Werten sich ergebende Verlauf von A/C in Abb. 15 gestrichelt eingetragen. Wenn auch das Verhältnis A/C von anderer Dimension wie unsere Konstante ist, so legt die gleiche Temperaturabhängigkeit den Ver-

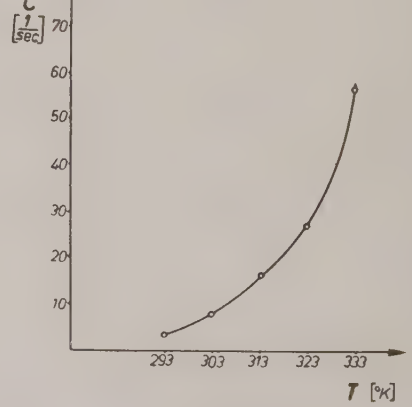


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Stoffkonstanten C für Acronal 4F

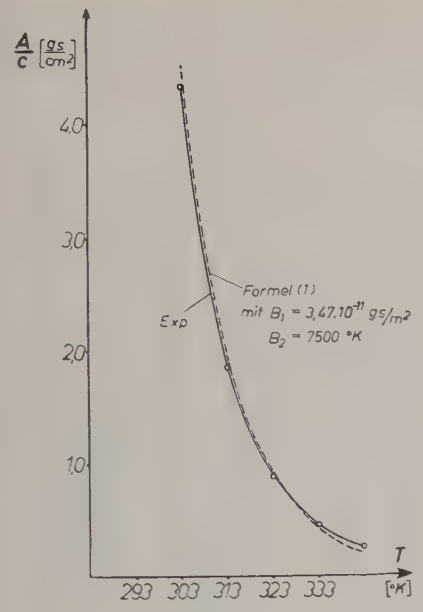


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses A/C für Acronal 4F

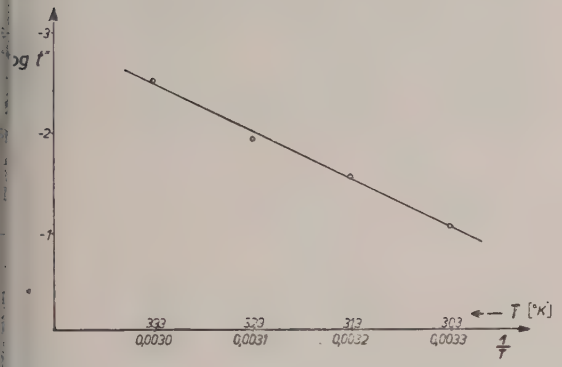


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit der Stoffkonstanten t^*

gleich der Konstanten B_2 mit unserer Konstanten C_2 nahe. Jedenfalls zeigt sich die gleiche Größenordnung.

Über die Brauchbarkeit von Viskosimetern für rheologische Flüssigkeiten kann nun gesagt werden, daß alle Viskosimeter, mit denen sich die Stoffkonstanten A, C, G, t^* nicht messen lassen, ungeeignet sind. Für das Höppler-Viskosimeter sei dies näher ausgeführt und versuchsmäßig belegt. Da dieses Viskosimeter eine Zähigkeit mißt, ist es nur anwendbar, wenn die in ihm auftretende Schubspannung bzw. Schergeschwindigkeit so klein ist, daß sich die zu messende Flüssigkeit wie eine newtonsche verhält, denn nur für eine newtonsche Flüssigkeit ist Zähigkeit eine reelle Konstante. In diesem Fall ist der Widerstand der Fallkugel von der Reynoldsschen Zahl abhängig. Bei höheren Schubspannungen besteht jedoch, wie oben angeführt, ein anderes Widerstandsgesetz, nämlich die Abhängigkeit von der Kennzahl K_2. Diese Abhängigkeit kann das Höppler-Viskosimeter nicht liefern, weil es die Konstante C nicht mißt. Daher kann auch nicht entschieden werden, ob man in dem Grenzbereich mißt, in dem der Begriff der Zähigkeit noch zulässig ist oder nicht.

Die Abhängigkeit der Anzeige des Höppler-Viskosimeters von der Kennzahl K_2 wurde bei verschiedenen Temperaturen für Acronal 4F, dessen Konstanten A, C im Couette-Viskosimeter ermittelt worden waren, festgestellt. Es wurde das mit der Konstanten A dimensionslos gemachte Gewicht der Fallkugel in der Flüssigkeit über der Konstanten K_2 aufgetragen. In K_2 wurde für v/l die reziproke Kugelfallzeit eingeführt. In Abb. 17 ist das Meßergebnis aufgetragen. Die ausgezogene Kurve entspricht einer newtonschen Flüssigkeit, mit der Zähigkeit A/C. Oberhalb eines gewissen Wertes von K_2 zeigen die Meßpunkte systematische Abweichungen von

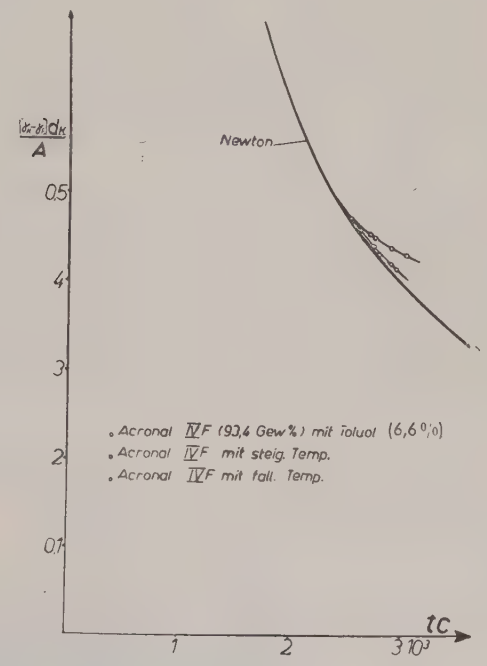


Abb. 17. Mit A dimensionslos gemachter Kugelwiderstand im Höppler-Viskosimeter in Abhängigkeit von der Kennzahl K_2 (neue Auftragung)
S_K, S_F spez. Gewichte von Kugel u. Flüssigkeit, d_K Kugeldurchmesser, t Fallzeit

dieser Kurve. An der geringen Streuung der Meßpunkte dürfte sich wiederum der Einfluß der übrigen Kennzahlen zeigen, der möglicherweise beim Höppler-Viskosimeter empfindlicher zur Geltung kommt als bei anderen Anordnungen. Bei der üblichen Auftragung über der Reynoldsschen Zahl würden bei gewissen, von der Temperatur abhängigen Werten der Reynoldsschen Zahl Abweichungen vom newtonschen Reibungsgesetz auftreten, ebenso, wie dies oben für die Rohrströmung (Abb. 1) und das Couette-Viskosimeter (Abb. 2) festgestellt worden war. Die Abweichung der zu messenden Flüssigkeit von einer newtonschen wird also nicht durch einen Wert der Reynoldsschen Zahl, sondern durch einen bestimmten Wert der Kennzahl K_2 charakterisiert.

Man sieht, daß man bei Anwendung der hier entwickelten Versuchsmethodik, die auf der Ähnlichkeitstheorie beruht, mit dem Couette-Viskosimeter auskommt, sofern es noch gelingt, die zeitliche Änderung der Schubspannung mit ihm zu messen, in Verbindung mit Modellversuchen. Nur auf diese Weise gelangt man zu quantitativen Aussagen über das wirkliche Verhalten einer nichtnewtonschen Flüssigkeit in irgend einem Fall. Die bis dahin übliche Messung einer Viskosität führt zu einer Scheingröße, die mit dem wirklichen Verhalten der Flüssigkeit nichts zu tun hat, weil sie auf dem unzulässigen Vergleich einer nichtnewtonschen mit einer newtonschen Flüssigkeit beruht.

Schließlich sei für das Rohrviskosimeter in der Anwendungsform, die die Anlauflänge ausschließt (3), das Geschwindigkeitsprofil experimentell ermittelt. Die Flüssigkeit wurde mit einem Stempel durch ein Glasrohr gedrückt (Abb. 18). Von einem Querschnitt aus stromaufwärts war die Flüssigkeit vorher mit Ruß schwarz gefärbt worden. Beim Bewegen des Stempels verformt sich die schwarze Grenzfläche (Abb. 19) und zeigt die Orte de

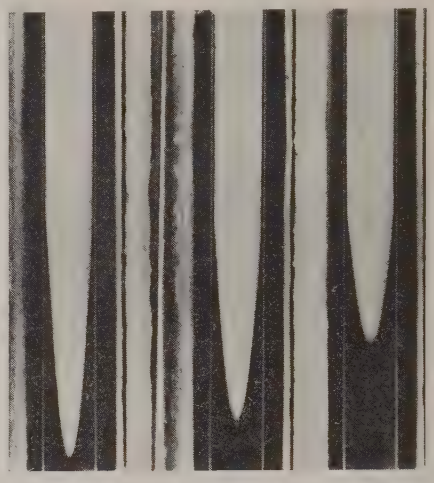


Abb. 19. Einige der zu verschiedenen Zeiten aufgenommenen Lichtbilder, aus denen das Geschwindigkeitsprofil der Rohrströmung ermittelt wurde (Die Abb. ist negativ dargestellt)

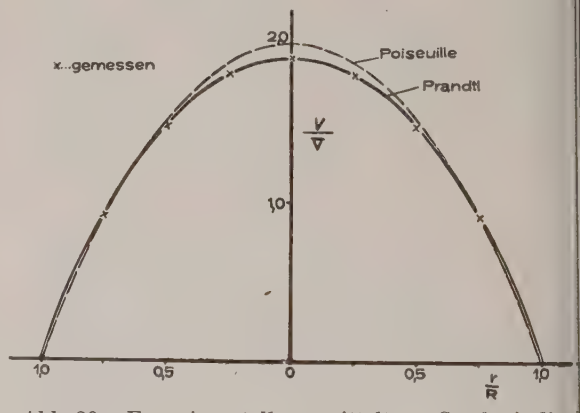


Abb. 20. Experimentell ermitteltes Geschwindigkeitsprofil im Vergleich zu dem von Prandtl und Vandrey errechneten und zu dem der Newtonschen Flüssigkeit v=Geschwindigkeit, v̄=mittlere Geschwindigkeit, R=Rohrradius

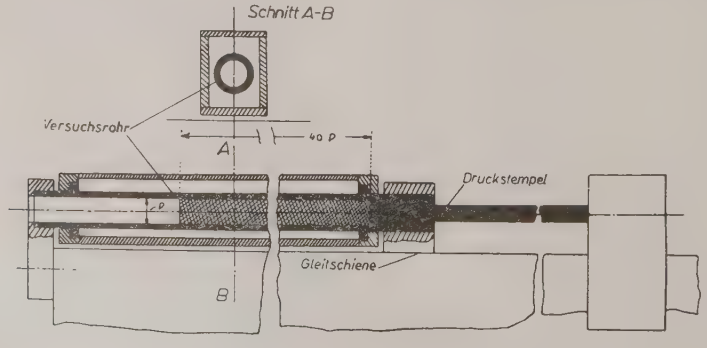


Abb. 18. Versuchsanordnung zur Ermittlung des Geschwindigkeitsprofils in der Rohrströmung

lüssigkeitsteilchen, die in dem Grenzuerschnitt zwischen schwarz und hell egen, während ihrer Bewegung. Diese ilder machen übrigens die Tatsache, daß ne Flüssigkeit an einer Wand haftet, rstmals dem Auge unmittelbar zugängch, weil der Ansatzpunkt der hellen lüssigkeit an der Wand fest bleibt. Aus er photographisch festgehaltenen Grenzäche konnte das Geschwindigkeitsprofil rmittelt werden. Für die photographische Viedergabe war das Glasrohr von einem Glasbehälter mit rechteckigem Querschnitt mgeben und der Zwischenraum mit der ersuchsflüssigkeit angefüllt (Abb. 19), um ine optische Verzerrung möglichst zu verneiden. Das ausgewertete Geschwindigeitsprofil ist in Abb. 20 wiedergegeben und nit dem von Prandtl-Vandrey (1) erechneten verglichen. Die Versuchsflüssigeit war Acronal 4F, für das sich im Couette-Versuch das Prandtlsche Fließgesetz ls gültig ergeben hatte (3). Dementsprechend zeigt sich nun, daß das experimentell rmittelte genau mit dem theoretischen Geschwindigkeitsprofil zusammenfällt. Zum Vergleich ist auch das Geschwindigkeitsprofil der newtonschen Flüssigkeit eingeeichnet.

Zum Schluß sei bemerkt, daß sich die Konstante t^* auch bei nichtstationärer, periodischer Scherbewegung als gültig erweist. Diese Bewegung wurde in einem Couette-Viskosimeter mit zwangsläufig periodisch bewegtem Außen- und elastisch gelagertem Innenzylinder erzeugt. In diesem Fall ist das mit der Konstanten A dimensionslos gemachte Drehmoment von den zwei Kennzahlen K_2, K_4 abhängig und einer weiteren K_5, die die Spaltweite und relative Amplitude in Beziehung setzt. Für Akronal, dessen sämtliche Stoffkonstanten bekannt waren, ergab sich, wenn man über dem Produkt $K_2^{\alpha} K_4^{\beta} K_5^{\gamma}$ mit geeigneten Exponenten das bei verschiedenen Temperaturen und Spaltweiten gemessene mit der Konstanten A dimensionslos gemachte Drehmoment auftrug, daß sämtliche Meßpunkte auf einer Kurve zusammenfielen. — Bei Abhängigkeit von mehreren Kennzahlen ist der erwähnte Produktansatz der nächstliegende. — Die Auswertung wurde an seinen eigenen Versuchen von meinem Doktoranden R. Linder ausgeführt. Bei anderen Stoffen, die der Prandtlschen Fließformel (1) folgen kann nun auch die Zeitkonstante t^* nach Linder so bestimmt werden, daß für einen

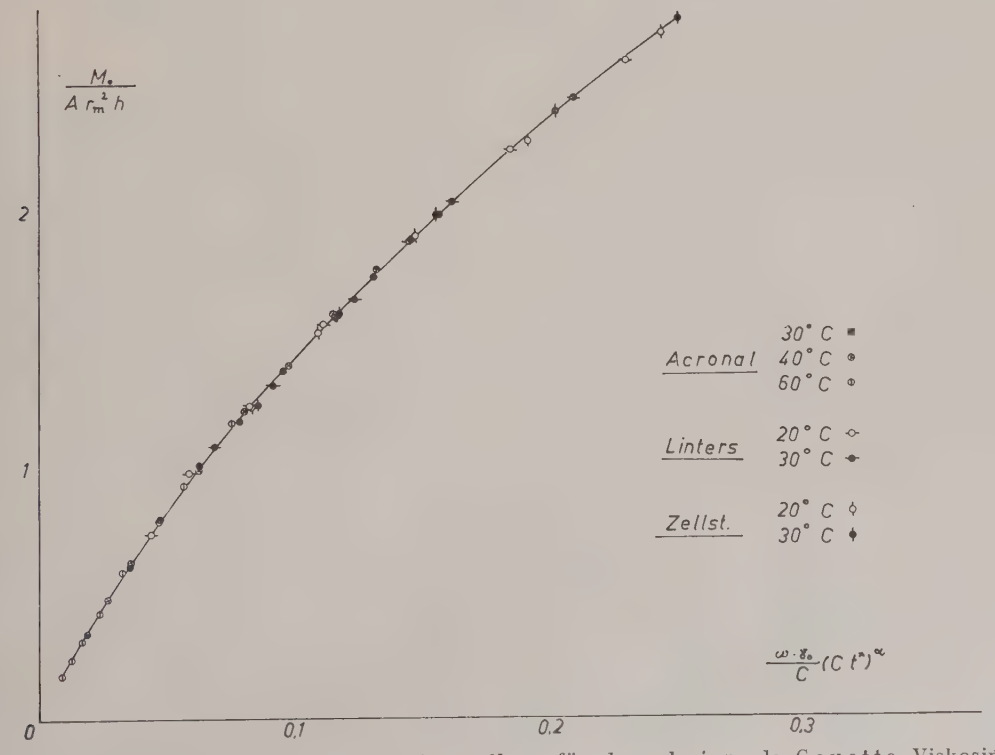


Abb. 21. Allgemeingültige, dimensionslose Darstellung für das schwingende Couette-Viskosimeter

Produktwert $K_2^{\alpha} K_4^{\beta} K_5^{\gamma}$ bei stets gleichen Exponenten das dimensionslose Drehmoment den gleichen Wert wie für Akronal hat. Es zeigte sich, daß dann auch bei allen anderen Werten des Produktes $K_{2^{\alpha}} K_4^{\beta} K_5^{\gamma}$ die dimensionslosen Drehmomente aller Stoffe, die bei verschiedenen Spaltweiten und Temperaturen gemessen wurden, übereinstimmten, wie Bild 21 zeigt. R. Linder wird in Kürze die Arbeit in dieser Zeitschrift veröffentlichen.

Zusammenfassung:

Es wird eine Methodik entwickelt, viskosimetrisch angewendet und am Versuch geprüft, die es gestattet, reelle physikalische Konstanten, die das Fließverhalten charakterisieren, zu erhalten und das allgemeine Reibungsgesetz auch für nichtstationäre Fließvorgänge herzuleiten. Auf die Viskosimetrie näher eingehend, wird das Geschwindigkeitsfeld in Kapillaren experimentell ermittelt und theoretisch ausgewertet, sowie gezeigt, warum das Höpplersche Viskosimeter für rheologische Flüssigkeiten unbrauchbar ist.

Literatur

1) L. Prandtl, H. Vandrey, Z. angew. Math. **30**, 169 (1950).

2) Büche, Z. Ver. dtsch. Ing. **81**, 1065 (1937).

3) F. Schultz-Grunow, H. Weymann, Kolloid-Z. **131**, 61 (1953).

4) W. Meskat, Chem. Ing. Techn. **24**, 333 (1952).

5) R. Erdmenger u. S. Neidhardt, Chem. Ing. Techn. **24**, 248 (1952).

From the Chemical Examiner's Research Laboratory, Agra (India)

Analysis of Inorganic Compounds by Paper Chromatography

Part I. The Separation and Detection of Copper, Nickel and Cobalt

By S. N. Tewari

(Eingegangen am 7. Mai 1954)

The separation of amino acids by partition chromatography on paper was first described by Consden, Gordon and Martin (1). A large number of separations of organic compounds has been described which led in recent years to attempts by a number of workers (2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 and 10) to apply the same technique to mixtures of inorganic cations and anions. The advantages of the newer chromatographic procedures is that cations are often separated into quite distinct zones some distance apart, and hence there is made possible the direct application of many characteristic colour tests which hitherto were not always successful, owing to the interfering action of other ions.

The process is not, however, simple since with inorganic compounds, there will be effects due to hydrolysis of the metallic compounds, adsorption phenomenon due to the cellulose support and displacement of one cation by another. Thus although the Rf value may be characteristic of a metal ion when it is alone, there is always the possibility of a change when it occurs mixed with other ions. On the whole, the interferences are not serious, and in fact often result in improved separations. Unless conditions are completely standardized i.e. with regard to composition of solvent phase, grade and condition of paper, temperature, distance moved by the solvent front, and p_H of the mobile phase, the Rf values can only be regarded as a guide to the position of a cation and absolute evidence for its presence. Confirmation of the presence of a cation can be made with characteristic chemical test. In the present communication a study of factors that may effect the Rf values of inorganic compounds has been described.

Experimental Procedure:

There are numbers of methods (11, 12 and 13) used to prepare chromatograms, with a variety of apparatus and procedure described in the literature.

Apparatus: A trough of glass or plastic material is supported in a glass tank which can be made air tight by a glass plate. The solvent is put in the trough, and a sheet of filter paper (30 cm × 2 cm) with spots of the solution to be analysed placed on a line drawn about 4.0 cms from the top of the paper, is hung with the upper end dipping into the solvent. The solvent siphons over and down the strip, and when the solvent front is about 5 cms from the bottom of the paper, the strip is removed, dried, and sprayed with the reagents necessary for the identification of the various ions.

For the capillary ascent (12), the apparatus is even simpler than that necessary for downward development. Although the horizontal migration technique of Rutter (13), is the quickest of all other methods, by which the substances under analysis are separated into circular zones, instead of the usual spots or bands, it could not be adapted, without a slight modification, to the separation and identification of inorganic cations and anions. Further the separation of inorganic metals was not quite satisfactory when the paper was sandwitched between two glass plates, slightly larger than the filter paper. The modified technique adapted in this laboratory consist of two petri dishes. At the centre of one of the dishes was placed a conical cotton swab with its upper pointed end surrounded by the solvent. Another petri dish having the same diameter

erved as a cover. These are the essentials of the apparatus in its simplest form. It can accomodate filter paper having 18 cms. diameter, and give better chromatograms within a short time. The apparatus being so handy that it can be placed inside a refrigerator. Its small size and portability also makes it suitable for enclosure in cabinets, illuminated by ultraviolet or other light.

Solvents: The choice of solvent mixture for the mobile phase determines the extent, and often the order of separation of the inorganic cations. Many different types of organic liquids have been tried, but the choice of new solvents for investigation fell on the following:

1. Methyl alcohol - water - HCl (5 : 4 : 1)
2. n-butanol - water - HCl (5 : 4 : 1)
3. Methyl - ethyl ketone - water - HCl (5 : 5 : 2)
4. Ethanol - Acetone - water - HCl (5 : 1 : 4 : 2)
5. Propanol - acetic acid - water (2 : 1 : 2)
6. Acetone containing 2.5% each of ethanol and HCl.

Inorganic cations:

The sulphates of Cu, Co and Ni were dissolved in water so as to give solutions having concentration of 10 mgm of cation per cc., and 0.1 cc. of the solution containing 1 mgm of cations was used for the test. The ascending, descending and horizontal techniques of liquid flow were studied, under similar conditions. Strips and circular sheets of Whatman No. I filter paper were used throughout the experiments. The time required for the development of ascending and descending techniques was 10 to 12 hours except for that of horizontal flow on circular sheets which took about 30 minutes. The experiments were performed at temperature ranges of 10°, 20°, 30° and 40°. After the development, the sheets of filter paper were dried and sprayed with rubeanic acid reagent in 75% alcohol in the usual way, in an atmosphere of ammonia gas. The cations copper, nickel and cobalt gave olive green, blue and brown bands respectively with the reagent.

The following tables record the effect of solvents, temperature, concentration and the distance of the starting point from the source of the solvent on the Rf values of cations.

Discussion:

From the persual of table 1 we find that the choice of the solvent as the mobile phase is an important factor, because on it depends the clear separation of bands. The Rf values of copper, cobalt and nickel show a regular increase when irrigated with solvents 1 to 5, and also their order of separation remains the same but for the solvent 6 the order of the separation changes. Ascending and horizontal flow gives good and well defined bands of the cations. But the descending flow makes the band much more closure, Cobalt advances almost to the front line and copper follows nickel. It is also noticed that the horizontal Rf values generally vary from straight Rf values when chromatographed under simi-

Table I

Effect of solvents on the Rf values of cations, Temperature 20° C

Cations	Rf values in various solvents															
	Ascending						Descending						Horizontal			
	1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6	1	2	3	6
Copper	.62	.62	.54	.70	.35	.58	.97	.89	.62	58	40	.91	.48	.21	.56	.28
Nickel	.95	.94	.85	.85	.95	.12	.98	.97	.88	.90	.94	.97	.64	.31	.90	.60
Cobalt	.90	.97	.99	.90	.97	.33	.99	.98	.98	.97	.98	.93	.74	.41	.99	.40

Table II

Effect of temperature on the Rf values of cations

Cations	Ascending								Horizontal							
	Solvent 1				Solvent 2				Solvent 1				Solvent 2			
	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°	10°	20°	30°	40°
Copper	.62	.62	.59	.56	.62	.62	.56	.53	.48	.47	.45	.43	.21	.20	.18	.16
Nickel	.95	.95	.93	.90	.94	.93	.89	.85	.64	.63	.60	.58	.31	.31	.30	.27
Cobalt	.98	.97	.96	.93	.97	.97	.95	.90	.74	.74	.71	.68	.41	.39	.37	.34

Table III

Effect of concentration on the Rf values of cations, Temperature 20° C

Concentration of cations in mgm	Ascending Ethanol - water - HCl (5 : 4 : 1)			Horizontal Ethanol - water - HCl (5 : 4 : 1)		
	Copper	Nickel	Cobalt	Copper	Nickel	Cobalt
0.001	.20	.36	.38	.15	.30	.35
0.01	.32	.48	.52	.26	.38	.48
0.1	.39	.77	.82	.32	.62	.76
1.0	.52	.85	.97	.46	.78	.89

Table IV

Effect of movement of the solvent front on the Rf values of cations, Temperature 20° C

Cations	Ascending		Horizontal	
	Ethanol - water - HCl (5 : 4 : 1)		Ethanol - water - HCl (5 : 4 : 1)	
	Solvent front 15 cm	Solvent front 30 cm	Solvent front 6 cm	Solvent front 12 cr
Copper	.39	.35	.25	.21
Nickel	.77	.58	.48	.38
Cobalt	.82	.64	.57	.49

lar conditions. The change becomes more prominent with different solvents.

Variations in the Rf values of cations with temperature have been recorded in table 2. It is shown that Rf values are less effected between 10°—20°, but a great change is observed as the temperature is increased to 30°—40°. The cause of variation is due to the disturbance in the equilibrium in the components of the solvents with temperature rise and thus creation of a phase difference. Ascending and horizontal Rf values both decrease with the rise of temperature. Numerous factors which may be influenced by temperature may be responsible, and a study of these is in progress.

Table 3 records the data showing the effect of concentration on the Rf values of cations. It is seen that the Rf values of the respective cations increase with the increase of the concentration for the same irrigating solvent. Horizontal Rf values show a marked decrease compared with those of the ascending method. The order of separation remains the same recorded for both methods.

It is observed from table 4 that the Rf values of copper, nickel and cobalt decreased with the increase in the flow of the solvent front. Similar effect was noticed by Burma (14) in the separation of amino acids. The change in Rf may be attributed to the variation in the solvent composition owing to the adsorption of water by the fibres of the filter paper strips. The order of the separation, however, remains the same.

From the above recorded observations, it is seen that the improved separation of the bands of inorganic cations depends mostly on the composition of the solvent mixture used for irrigating the cations. The choice of the solvents for investigation depends upon the particular cations in the initial mixtures, and also on the kind of process, which is considered to be responsible for the separation. The change in phase composition of developing solvents is responsible for the observed variations in R values of inorganic cations, with increasing temperature. Temperature variations affected the rate of movement but not the order of separation of the cations.

It is observed that the increase of the amount of inorganic cation slightly increased the Rf vlue which shows a contradictory result with those recorded for amino acids by Kowkabany and Cossidy (15).

In both ascending and horizontal paper chromatography, the Rf values of inorganic cations decrease gradually when the distance between the points of their application and the source of the solvent is increased. Great variation in Rf values is observed at large distances from the solvent source.

Work is in progress in this laboratory regarding the studies of all the physical factors affecting the Rf values of inorganic cations e.g. *Cu*, *Pb*, *As*, *Sb*, *Bi*, *Sn*, *Hg*, *Ca*, *Sr*, *Ba*, *Zn*, *Mn*, *Ag*, *Mg* which will form the subject matter of further communications.

Abstract:

A chromatographic method for the separation and detection of copper, nickel and cobalt by extraction with organic solvent mixtures on stripes or sheets of adsorbent paper is described. The paper, after absorption has taken place, is sprayed with a solution containing suitable reagents for detection of the ions, whose presence is indicated by the appearance of characteristic coloured bands.

The following metals have been separated: copper, nickel and cobalt; the metals were present as sulphates and the chromatograms were developed with different solvents to study their effect on the Rf values. After evaporation of the solvent, the strip was sprayed with a solution of rubeanic acid in ethyl alcohol and exposing them to ammonia gas, copper gave an olive green band, nickel a violet blue and cobalt an yellowish brown band.

The effect of temperature on the Rf values of the respective cations was studied. Separation of cations was effected at a temperature of 10°, 20°, 30° and 40°. It was observed that the Rf values of the respective cations decreased with the rise in temperature but their order of separation was not affected.

It was noticed that the increased of the amount of the cations in the solution slightly increase the Rf value, but the order of the separation of the respective

ations was not affected. The Rf values of the cations were decreased, the further the distance the solvent has them moved.

Zusammenfassung:

Es ist eine chromatographische Methode zur Trennung und Feststellung von Kupfer, Nickel und Kobalt durch Extraktion mit organischen Lösungsmittelgemischen auf Filtrierpapier beschrieben. Die Papiere werden nach durchgeführter Absorption mit Lösungen besprüht, die geeignete Reagentien auf die Ionen enthalten und die verschiedenen Ionen durch Hervorrufen charakteristischer Färbungen anzeigen.

Die Trennung wurde an den Metallen Kupfer, Nickel und Eisen durchgeführt, die als Sulfate vorlagen. Die Chromatogramme wurden mit verschiedenen Lösungsmitteln entwickelt, um deren Effekt auf die Rf-Werte zu studieren. Zur Entwicklung wurden Lösungen von Rubeanic-Acid in Äthylalkohol versprüht und die Papiere in Ammoniakatmosphäre gebracht. Kupfer gab olivgrüne Banden, Nickel violett-blaue und Kobalt kastanienbraune.

Auch der Effekt der Temperatur auf die Rf-Werte wurde untersucht, im Bereich von 10—40°. Die Rf-Werte nehmen für alle Ionen bei Temperaturerhöhung ab, aber die Reihenfolge der Trennung wird nicht beeinflußt.

Eine Erhöhung der Menge an Kationen in der Lösung erhöht ebenfalls die Rf-Werte, ohne Änderung der Reihenfolge der Trennung. Die Rf-Werte für die Kationen nehmen ab, je weiter das Lösungsmittel sie transportiert.

The author wishes to express his thanks to Dr. N. Ghatak D. Sc., Chemical Examiner to U.P. Government for his keen interest and helpful suggestions during investigations.

References

1) Consden, R., A. H. Gordon and A. J. P. Martin, Biochem. J. **38**, 224, (1944).

2) Lewis, J. A. and J. M. Griffiths, Analyst. **76**, 388 (1951).

3) Burstall, F. H. and R. A. Wells, ibid., page 396.

4) Kember, N. F. and R. A. Wells, ibid., page 579.

5) Lacourt, A., Gh. Sommereyns, O. Jaquet and G. Wanter, Microchim. Acta. **34**, 215 (1949); **36/37**, 117 (1951); Bull. Soc. Chim. France **873**, 80 (1951).

6) Shiro Harasawa, J. Chem. Soc. Japan **72**, 236, 295 (1951); **72**, 614, 16 (1951); **72**, 660—3 (1951); **72**, 776—8 (1951); **72**, 107—10—113 (1951).

7) DeLoach, W. S. and C. Drinkard, J. Chem. Education **28**, 461 (1951).

8) Pollard, F. H. and J. F. W. McOmic, Endeavour **10**, 213—21 (1951).

9) Pollard, F. H., J. F. W. McOmic and I. I. M. Elbeih, J. Chem. Soc. **1951**, 466—70.

10) Pollard, F. H., J. F. W. McOmic and H. M. Stevens, J. Chem. Soc. 771—74 (1951); 1863—65 (1951).

11) Dent, C. E., Biochem. J. **43**, 169 (1948).

12) William, R. J. and H. Kirby, Science. **107**, 481 (1948).

13) Rutter, R. L., Analyst. **75**, 37 (1950).

14) Burma, D. P., J. Ind. Chem. Soc. **28**, 631 (1951).

15) Kowkabany, G. N. and H. G. Cassidy, Anal. Chem. **24**, 643 (1952).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität.*** *Erscheinungstermin ca. innerhalb 2 – 6 Wochen nach Einreichung. Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof. F. H.* ***Müller****, Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Aus dem Laboratorium für Physik und Chemie der Grenzflächen, Kirchheimbolanden (Prof. Dr. K. L. Wolf)

Über die Grenz- und Oberflächenspannung homologer Amine

Von R. Wolff

(Eingegangen am 29. September 1954)

Läßt man geschmolzene Stearinsäure auf einer Wasser- oder Quecksilberoberfläche erstarren, so ist bekanntlich die Unterseite der abgehobenen Schicht für Wasser benetzbar, während dieses von der Oberseite abrinnt, ohne sie zu benetzen. Die Ursache dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß an der Grenzfläche Stearinsäure/Wasser eine Ausrichtung der Säuremolekeln in der Weise eintritt, daß die lyophilen Carboxylgruppen der Wasseroberfläche zugewandt und in dieser gelöst werden, während die lyophoben Kohlenwasserstoffreste von der Grenzfläche weggedrängt werden. Die Ausrichtung der in der Quecksilberoberfläche nicht löslichen Säuremolekeln beruht dagegen auf deren Dipolcharakter, durch den in der Quecksilberoberfläche eine Induktion von Spiegelbilddipolen zustandekommt, die ihrerseits Richtkräfte auf die induzierenden Dipole ausüben (1). Auf Grund dieser Wirkung sollten auch die Molekeln, z. B. der homologen Alkohole, Amine usw., an einer Quecksilberoberfläche eine entsprechende Ausrichtung erfahren. Naturgemäß ist diese bei den niederen, flüssigen Gliedern der homologen Reihen schwerer nachweisbar als etwa bei der Stearinsäure, deren an der Grenzfläche ausgeprägter Ordnungszustand sich leicht in der oben beschriebenen Weise einfrieren läßt. Nun sollte aber, wenn die Quecksilberoberfläche tatsächlich mit den endständigen polaren Gruppen der Alkohol- bzw. Aminmolekeln besetzt

Tabelle 1

Grenzflächenspannung homologer Amine gegen Quecksilber bei 20° C

Stoff	Dichte (g/cm³)	g messenes Tropfengewicht T' (g)	um den Auftrieb A korrigiertes Tropfengewicht $T = T' - A$ (g)	Grenzflächenspannung (dyn/cm)
CCl_4 (Eichsubstanz)	1,594	0,1115	0,0984	358
Butylamin	0,742	0,1034	0,0977	355
Octylamin	0,777	0,1040	0,0980	356
Decylamin	0,783	0,1042	0,0982	357
Oleylamin	0,821	0,1055	0,0991	360

Tabelle 2

Oberflächenspannung homologer Amine bei 20° C

Stoff	Rohwert σ' der Oberflächenspannung (mg/mm²)	Dichte ϱ (g/cm³)	Oberflächenspannung (dyn/cm) $\sigma = \sigma' - r\sqrt{2\,\varrho\,\sigma'} + 0{,}785\,r^2\,\varrho + \frac{2r\sigma'}{L}$ (r = Bügelradius, L = Bügellänge, σ' = Abreißgewicht $L/2G$
Butylamin	2,480	0,742	22,7
Octylamin	2,815	0,777	25,8
Decylamin	2,941	0,783	28,0

ist, die Länge der weggerichteten Kohlenwasserstoffketten ohne wesentlichen Einfluß auf den Wert der Grenzflächenspannung und diese nur durch die Eigenart der polaren Gruppen bestimmt sein. Dagegen sollte die Oberflächenspannung eine solche Abhängigkeit von der Kettenlänge aufweisen, weil die Oberfläche durch Moleküle mit von Fall zu Fall wechselnder Länge besiedelt ist. Ein solches Verhalten sollte besonders deutlich dann in Erscheinung treten, wenn die Moleküle der Einzelglieder der homologen Reihe nicht in einer Weise zu Übermolekeln zusammengeschlossen („assoziiert") sind, die den Längenunterschied der Einermolekeln verwischt. Das ist etwa dann der Fall, wenn Übermolekeln aller Zähligkeiten gebildet werden, und zwar in gleichem Maß und Verhältnis, was z. B. in der Gleichgewichtskonstanten des Assoziationsgleichgewichtes zum Ausdruck kommt (2). In der Tat zeigen die niederen Glieder der homologen Alkohole, deren Molekeln zu Übermolekelketten hoher und höchster Zähligkeiten assoziiert sind, eine deutliche Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Länge der Einermolekeln nicht mehr (3), da neben diesen bei allen Alkoholen nach Ausweis der Assoziationskonstanten im Mittel gleichviele Übermolekeln jeder Zähligkeit die Oberfläche bevölkern. Daß für weniger stark assoziierende Stoffe wie etwa die homologen Amine der beschriebene Effekt hingegen erwartet werden darf, mögen die Tabellen 1 und 2 an ersten orientierenden Messungen der Grenz- und Oberflächenspannung von Butyl-, Octyl- und Decylamin bei 20° C darlegen. Zu Vergleichszwecken ist die Grenzflächenspannung von Oleylamin mitaufgeführt. Die Oberflächenspannungen der freundlicherweise von der Kaliforschungsstelle Hannover zur Verfügung gestellten Amine wurden nach der Bügelabreißmethode mit Hilfe einer Torsionswaage der Firma R. Jung, Heidelberg, gemessen, die Grenzflächenspannungen nach dem von H. Dunken abgewandelten Tropfengewichtsverfahren (4). Die Messungen sollen zur Sicherung unserer Annahme auf weitere Amine ausgedehnt werden.

Literatur

1) Kurze Darstellung in K. L. Wolf und R. Wolff: Versuche zur Physik und Chemie der Grenzflächen (Marburg 1950), S. 27f. und 41ff. — Ausführlichere Behandlung der Theorie: K. L. Wolf: Theoretische Chemie, 3. Aufl. (Leipzig 1953), S. 572f.

2) Siehe hierzu K. L. Wolf und R. Wolff, Angew. Chemie **61,** 191 (1949) und R. Wolff, Angew. Chem. **66,** (1954).

3) Siehe etwa H. Dunken: Oberflächen- und Grenzflächenspannung, in: Physikalisch-chemisches Taschenbuch, herausgg. v. H. Staude, (Leipzig 1945).

4) Beschreibung der Meßverfahren in K. L. Wolf und R. Wolff: Oberflächenspannung und -aktivität, in: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Bd. III (im Erscheinen).

Patentbericht

Agglomerieren und Brikettieren (Tablettieren)

Von Bruno Waeser (Elmshorn b. Hamburg)

(Eingegangen am 11. August 1954)

Allgemeines. Den Patentfortschrittsberichten (1) über Ionenaustauscher, Adsorption und Absorptionsvorgänge soll nunmehr eine Arbeit über das verwandte Gebiet der Agglomerier-Brikettiertechnik folgen. Trotz der hohen praktischen Bedeutung vernachlässigt die Forschung dieses Sondergebiet im allgemeinen auffallend und widmet ihm auch kaum allgemeinere Berichte oder richtet ihr Augenmerk höchstens auf die rein maschinelle Seite bzw. auf bestimmte Anwendungen in Brennstoffindustrie, Hüttenwesen, Pulvermetallurgie oder Tablettierung, um nur einige Beispiele zu nennen. Theoretisch interessieren vor allem die sich an den Oberflächen der Einzelteilchen abspielenden Vorgänge, die in ihrem Ablauf nicht allein durch die spezifischen, chemischen oder physikalischen bzw. besonders kolloiden Eigenschaften selbst, sondern ferner noch durch die Höhe von Preßdruck und Temperatur, die Korngröße und Korngestalt sowie die Gehalte an Feuchtigkeit oder Bindemitteln bestimmt werden. Die bei der Fabrikation von Briketts aus pulveriger Rohkohle oder bei der Granulierung von Erzen oder bei der Tablettierung von Chemikalien, wie etwa Natriumbicarbonat oder Kaliummetabisulfit, gesammelten Kenntnisse und manche Erfahrungen der Kunststoffindustrie kamen jedoch der modernen Technik zugute, als sie sich mit den Schwierigkeiten der Pulvermetallurgie oder der Metallbrikettierung auseinandersetzen mußte. Die neuzeitlichen Formen der ersteren — z. B. Herstellung hochhitzebeständiger Cermets (2) bzw. des gesinterten Aluminiums SAP (3) — und heutige Anwendungen der letzteren — z. B. Pressen von Tantalpulver mit 20 t/cm² als Vorstufe der Vakuumsinterung bei 3000° C und $^1/_{1000}$ mm Hg (4) — hätten sich ohne die älteren Erkenntnisse nicht verwirklichen lassen. Schon vor Jahrzehnten hat G. Beilby (5) angenommen, daß sich die Oberflächenschicht eines Metalls während des Polierens sehr kurze Zeit in einem praktisch flüssigen Zustand befindet. Zunächst schien diese Theorie recht zweifelhaft, da es als gewagt gelten konnte, die Herkunft der erforderlichen Wärme zwanglos zu erklären. Zwischen 1936 und 1952 hat indessen eine Reihe von Forschern bewiesen, daß die Reibung selbst relativ kalter Metallkörper oder die der Oxydfilme unter sich oder die der Oxydteilchen innerhalb der Beilby-Schicht groß genug ist, um die kurzfristige, örtliche Aufheizung bis zur Schmelztemperatur zu ermöglichen. Es liegt nahe, an derartige Erscheinungen auch für den Fall der Brikettierung und darüber hinaus nach dem Vorbild von Lackschichten oder dgl. an eine innere Verzahnung der Oberflächen als ein Grund für das Zusammenhalten in Briketts der verschiedensten Art auch ohne Bindemittel zu denken.

Im Rahmen dieser Zeitschrift wäre es unangebracht, auf die zahllosen, in Patenten niedergelegten Konstruktionseinzelheiten an Groß- und Kleinpressen, Tablettiermaschinen usw. einzugehen, die ja letzten Endes nur den spezialisierten Apparatebauer angehen und ihm auf technischen Messen bzw. der Achema wirkungsvoll aufgezeigt werden. Als Beispiel für die verfahrenstechnische Seite des Brikettierungsvorganges sei deshalb hier nur ein Überblick über einige Schutzrechte aus den deutschen Patentklassen 10 b 1, 10 b 2, 10 b 5 ff., 18 a 2 ff. und 40 a 1 gegeben, weil in ihnen die meisten jener Einzelheiten stecken, die mehr oder weniger für alle derartige Verfahren technisch und auch in der internationalen Patentliteratur von Bedeutung sind. In manchen Fällen spielen dabei zweifellos kolloide Phasen, Diffusionen oder chemische Reaktionen im festen Zustand (z. B. bei höheren Temperaturen) eine Rolle, in anderen mag es sich um temporäre Lösungs- oder Schmelzvorgänge handeln, und in noch anderen (Stroh, Torf, Metallschrott usw.) sind in erster Linie mechanische „Verfilzungen“ maßgebend. Das chemisch eingestellte Patentschrifttum gibt darüber hinaus gelegentlich Hinweise auf die besondere Art der Körnung, Brikettierung, Tablettierung oder Nachbehandlung, die sich stets den Eigenschaften der Produkte anpassen muß, um bleibend gute Ergebnisse zu zeitigen. Bei den mit Zusätzen von Tragant, Rohrzucker, Traubenzucker, Milchzucker, Stärke, Gelatine, Glycerin oder dgl. hergestellten oder mit ätherisch-alkoholischen Lösungen von Kakaobutter oder dgl. angemachten Pharmazeutika ist das glatte Herauslösen aus der Presse und die Lagerbeständigkeit besonders wichtig. Allgemeine Rezepturen solcher Art bringen zwar viele einschlägige Werke, z. T. sind sie aber hinsichtlich ihrer speziellen Zusammensetzung doch noch immer ängstlich gehütete Geheimnisse der herstellenden Werke. In der Großtechnik finden Agglomerier-Brikettierungs-Vorgänge außer durch Sintern für die Verhüttung, für das Brennen in Drehöfen oder dgl. z. B. beim Körnen von Düngemitteln, Formen von Katalysatoren usw. vielfach Anwendung. Unerwünschte Agglomerierungen führen in Steinsalz, Ammonsulfat, Kalisalzen, Nitraten, oberflächenaktiven Stoffen usw. unter Wirkung der Luftfeuchtigkeit zur Bildung oft sehr fester Klumpen. Steinkohlenklein wird mit 6—8% Steinkohlenpech, Zellpech usw. auf Drehtischen durch starken Druck zu Formen gepreßt. Um zu lagerbeständigen Braunkohlenbriketts zu gelangen, werden die Rohkohlen in Dampfteller- oder besser Trommelöfen bis auf 15—17% Restfeuchtigkeit getrocknet. Das gekühlte Trockengut wird dann in mächtigen Stahlpressen unter Wasserkühlung Drucken von 1000—1500 atü ausgesetzt, wobei ohne Bindemittelzusatz und ohne direkt erkennbare Mitwirkung des in den Kohlen enthaltenen Bitumens haltbare Briketts entstehen. Die üblichen unteren Heizwerte (kcal/kg: Wasser als Verbrennungsprodukt dampfförmig) betragen dann z. B. für

Rhein. Rohbraunkohle	1900—2000
Rhein. Braunkohlenbriketts	4800—4900
Ruhr-Steinkohle	7100—7500
Steinkohlenbriketts	7600—7800

Patentübersicht

Brennstoffe. Als das „klassische“ Gebiet der Brikettierung und als Vorbild für alle ähnlichen Methoden der Technik kann in der Tat die Brenn-

stoffindustrie gelten. DRP 1183/1877 preßt dabei unter Vakuum, und DRP 70481/1892 beläßt 5—12% Wasser in der Rohkohle, um bei Temperaturen von 40—70° C und Drucken von 800 atü oder mehr besonders haltbare Formlinge zu erzielen. Wenn Sägespäne gepreßt werden sollen, ist es nach DRP 74511/1892 zweckmäßig, sie bis zum Erweichen der Harzbestandteile des Holzes vorzuwärmen oder sie gemäß DRP 97255/1896 mit Dampf zu behandeln, wobei nach DRP 106773/1897 allgemein das Verfilzen der Teile gefördert wird. Bei Ruß (und Aktivkohle) können durch Druck allein haltbare Preßlinge hergestellt werden (DRP 141345/1902, 262181/1911). Der Braunkohlenbergbau bevorzugt nach DRP 181383/1903 einen Zusatz von Steinkohlen, nach DRP 182819/1906 die Mitverwendung von Petroleum, nach DRP 187833/1905 die allmähliche Drucksteigerung und nach DRP 249025/1908 endlich die Anwendung mehrerer Druckstufen. Daß sich Schilfpflanzen ohne jedes Bindemittel pressen lassen, wird vom DRP 250737/1911 ausdrücklich unterstrichen. Die DRP 287157, 288301, beide von 1913, und DRP 289070/1914 wollen Gemische aus Braunkohle, Torfstaub und Sägespänen mit Wasserdämpfen vorbehandeln und sie dann mit 1200—1500 atü brikettieren. Nach DRP 322545/1915 ist es angebracht, den Preßvorgang durch Zwischenzerkleinerungen zu unterbrechen. In den DRP 329054/1914, 346242/1920 und 353551/1921 werden Druckstufen von 4—5000 atü beansprucht. Die Festlegung der Braunkohlenkorngröße auf etwa 1 mm oder weniger bildet den Inhalt des DRP 386033/1922, während die DRP 427271/1924 und 427898/1925 die Teerbildner in den Kohlen dadurch bindungswilliger machen wollen, daß sie heiße Gase hindurchleiten (300—350° C). Auch nach den DRP 455015, 458247, beide von 1924, ist es vorteilhaft, Steinkohlenstaub bis zum Entwickeln von Schwelgasen bzw. bis zum Plastischwerden vorzuerhitzen (350° C). Eine Tellerpresse wird im DRP 437528/1924 beschrieben (auch DBP 808107/1949 ist z. B. ein reines Apparaturpatent).

Humussauren Braunkohlen sollen Zuschläge aus Neutralsalzen der Alkalien oder Erdalkalien gegeben werden, um sie auf diese Weise leichter brikettierbar zu machen (DRP 482123/1925). Bituminösen Braunkohlen kann dabei Koksklein in 2—4 mm Körnung zugesetzt werden (DRP 589896/1929). Nach Angaben im DRP 628446/1931 soll sich Holzkohlenmehl dann gut verarbeiten lassen, wenn es vorher mit etwa 60% Wasser angepastet wird. Mischbriketts aus z. B. 55—85% Steinkohle neben 45—15% Braunkohle werden von den DRP 642472/1934 und 678255/1937 beansprucht. Das vorherige Anfeuchten der zu trokkenen Rohkohle stellt DRP 671260/1932 und die Vorerhitzung in Wasserdampf auf höchstens 200° C. das DRP 701802/1934 unter Schutz. Das DRP 812665/1949 hält es für angebracht, die ohne Bindemittel zu brikettierende Kohle vorher elektrisch in Durchlauföfen zu erhitzen, und das DPB 817750/1948 empfiehlt, unter verschiedenen hohen Drucken nach verschiedenen Richtungen vorzupressen. Das Kohlenhaufwerk (0—4 mm) wird gemäß DBP 823442/1950 dreiachsig gesteuerten Spannungen ausgesetzt. Nach DBP 852683/1950 wird so viel Fettkohle mitbenutzt, daß beim Pressen durch Erreichen ihres Erweichungspunktes automatisch Bindung erfolgt. Das DBP 868738/1943 will Steinkohlenstaub unter 40 μ der Preßformung unterwerfen. Der Vorschlag des DBP 678645/1949 bezieht sich auf eine Arbeitsweise, die die Brennstoffwärme zum Schmelzen des Bitumenzusatzes ausnutzen will. Das DBP 899641/1944 zerlegt in verschiedene Korngrößen. Die Art der Siebung oder Pressung wird im DBP 900207/1941 und die rasche Erhitzung auf höhere Temperaturen im DBP 900929/1944 unter Schutz gestellt.

Von besonders großem Allgemeininteresse ist eine Übersicht über die verschiedenen Hilfs- und Bindemittel, die vorgeschlagen worden sind. Das DRP 3304/1878 bezieht sich auf eine „Asbestkohle“ aus Holzkohle, Asbest, Gummi, Wasser, Bleiacetat usw. Im DRP 6730/1879 findet sich wohl zuerst der Gedanke, eine Mischung aus Magnesia mit Magnesiumchlorid (Magnesia- oder Sorel-Zement) als Bindemittel zu verwenden, der dann u. a. in den DRP 163365/1903 und 429692/1924 wiederkehrt. Torf soll, wie das DRP 53844/1889 angibt, in der Weise brikettiert werden, daß er zunächst vorgetrocknet und dann mit Kalk teilverkokt wird. Kohlengrus und Holzkohlenpulver werden nach DRP 56793, 57638, beide von 1890, mit Wasserglas und ZnO angemacht. Unter den sonstigen anorganischen Bindemitteln fallen noch folgende auf:

DRP 63400, 66930, beide von 1891: Alkalisierter Kaolin
DRP 120154/1900: Lösung harzsaurer Salze
DRP 135326/1900: Kalkmehl (s. a. DRP 165804, 166836, beide von 1904)
DRP 142143/1902: Kolophonium
DRP 144948/1901: Zement
DRP 183108/1906: Kalkhydrat und dann Druck-kohlensäure
DRP 213370/1907: CaO und Wasserdampf unter Druck
DRP 325701/1911: Wasserglas und Eisenoxyd
DRP 338690/1920: Ton (s. a. DRP 355034/1921)
DRP 339250/1920: Sapropel, Seeschlick
DRP 377194, 378466, beide von 1921: $CaCO_3$
DRP 418128/1924: Kalkhydrat mit abgeschwelter Kohle
DRP 745934/1934: Kolloide Lösungen von Metall-oxyden, Holzabfälle
DBP 818796/1948: Gips mit Kohleschlamm

Die DRP 409550/1923, 424631/1924 und 425541/1925 beschreiben die Fabrikation von Briketts mit anorganischen Bindern bzw. mit Lochungen, Kanälen usw. Das DRP 636997/1933 behandelt mit Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff vor, um der Braunkohle die bei manchen Sorten vorhandene Quellfähigkeit zu nehmen.

Die Liste der im Laufe der Zeit vorgeschlagenen organischen Bindemittel ist nicht minder lang. Es finden sich u. a. im

DRP 63648/1891: Holzkohlenteer
DRP 101299/1896: Pechbrei
DRP 120350/1899: Steinkohlenteer, Harz und Kalk bei 200° C
DRP 160617/1903: Teerdestillate
DRP 161675/1903 (228721/1908): Sulfatablauge
DRP 191230/1905: Organische Nitrokörper
DRP 228480/1907: Teer, Pech sowie mit Braunstein und Schwefelsäure heiß vorbehandeltes Öl
DRP 325072/1919: Bei oberhalb 300° C gewonnene Lösung von Kohle in schweren Steinkohlenteerölen
DRP 368298/1920: auf 300—350° C vorerhitztes Pech und Holz
DRP 396017/1922: Pech, Kalkmilch, Soda, Teer
DRP 443075/1924: Anthrazen, Naphthalinrückstände
DRP 452391/1925: Asphalt
DRP 579646/1929: Petrolpech in Masut
DRP 741586/1940: Steinkohlenhydrierprodukte mit hohen Siedepunkten

DRP 751992/1941: Hydrierrückstände
DBP 807275/1949: Braunkohlenschwelstaub
DBP 866645/1951: Toluol- oder Xylol-Extrakt aus Rohpech
DBP 875189/1944: Vormischung von Pech und körniger Kohle
DBP 875506/1941: Rückstände der Pechhydrierung
DBP 888089/1942: Pech aus Schwelgasen
DBP 890183/1941: Peche mit Erweichungspunkten oberhalb 100° C (bes. 130°), Gehalt an freiem C über 45% (bes. über 55%).

Das DRP 742924/1940 verspricht sich von einer Vorsiebung gerade der feinkörnigen Kohle-Anteile besonders gute Erfolge.

Eisenerze. Auf den verschiedenen Gebieten der Eisenindustrie ergibt sich ein fast noch bunteres, wenn auch in wesentlichen Grundzügen verwandtes Bild. Die DRP 47132/1888 und 49963/1889 machen Eisenerzklein dadurch stückbar, daß sie mit Flußmitteln wie Schlacke schmelzen. Die DRP 119810/1899 und 158472/1902 schützen Ziegelpressung und Trocknung bei 1000—1200 atü, während im DRP 248465/1910 angestrebt wird, Erzbriketts zur Erhöhung der Reaktionsfreudigkeit durch Evakuieren schnell porös zu machen. Das DRP 286607/1914 erhitzt Brennstoff, Feinerz und Gichtstaub bis zur Schlackenbildung. DRP 319717/1921 schlämmt an, füllt in Formen und brennt. Gemäß DRP 359775/1921 soll Kiesabbrand feucht brikettiert oder nach DRP 423422/1921 bei Sintertemperatur gepreßt werden. Auf geeignete Brikettformen bzw. Brikettkästen erstrecken sich die DRP 450665/1925, 475749/1929 und 524958/1929. Im DRP 677261/1936 wird das gemeinsame Brikettieren von Eisenerzen und Torf unter Schutz gestellt. Das DBP 830062/1949 bezieht sich auf die Schrottverarbeitung durch Pressen. Nach DBP 883613/1941 ist es vorteilhaft, mit Erzklein und flüssiger Schlacke oder nach DBP 889453/1939 mit Erz und hochschmelzendem Bitumen zu arbeiten. Für das DBP 910060/1941 ist kennzeichnend, daß es Erze und Brennstoff zweistufig vorerhitzt.

Von den vielen Vorschlägen über Zugabe von anorganischen Bindemitteln zu Eisenerzfeingut, Kiesabbrand usw. sollen nachstehend einige erwähnt werden:

DRP 61062/1891, 117191/1899, 135141/1901: Gichtstaub
DRP 64264/1891: Thomasmehl
DRP 69345/1892: Anilinrückstände, Lamingsche Gasmasse
DRP 71203/1892: Ton
DRP 78013/1894: Asche
DRP 80278/1894, 167109/1901: Hochofenschlakkenmehl
DRP 82120/1894, 163465, 172513, beide von 1903: Wasserglas
DRP 90292/1896: Vor dem Pressen Teilverwandlung in Eisenschwamm
DRP 111042, 111043, beide von 1898: Silikate
DRP 111913/1898: Nasses Brauneisenerz
DRP 174884, 221466, beide von 1904: Kalkstein
DRP 181516/1905: Schwefelkies mit Metallsulfaten
DRP 197284/1906: Melasse
DRP 198486/1906: Kittende Oxyde
DRP 200643/1903, 247225/1908: Calciumsilikat
DRP 243549/1909: Braunstein, Walzensinter
DRP 247264/1907: Gichtstaub, Kalk
DRP 269241/1909: Phosphate oder Phosphorsäure
DRP 271822/1912: Gasfilterstaub
DRP 272078, 276250, beide von 1908: Gichtstaub und Katalysatoren
DRP 278780/1912: Kalkhydrat und kieselige Erze
DRP 285464/1912: Anmacher mit Wasser und Formen
DRP 299468/1915: Kieserit
DRP 300461/1912, 349745/1914, 304820 und 359774, beide von 1915: Aluminiumsilikat
DRP 304484/1915: Kalkhydrat, Dampf
DRP 451930/1926: Al-Pulver
DRP 453469/1926, 454866/1927: Schlacke als Schmelze
DRP 501585, 517735, 519993, sämtlich von 1926: Manganerzbriketts mit Zuschlag von C und Eisenoxyd

Auch organische Bindemittel kommen durchaus in Betracht, wie u. a. aus den folgenden Patenten hervorgeht:

DRP 132097/1900: Petrolrückstände und Harzseife
DRP 147312/1902: Holzkohlenklein und Koks
DRP 255853/1910: Sulfitablauge, aus der durch Sulfate der Kalk ausgefällt worden ist
DRP 306571/1915: Holzteer

DRP 61061/1891 empfiehlt eine Vorsinterung, die gemäß DRP 165810/1904 in Drehöfen durchgeführt oder gemäß DRP 563405/1927 mit der Strangpressung kombiniert werden soll. Die DRP 154580/1903 und 176626/1905 beziehen sich auf die Erzziegelherstellung durch Stampfen, Formen bzw. Pressen.

Zu erwähnen sind schließlich noch verfahrenstechnische Maßnahmen, wie sie im DRP 15638/1880 als Zusatz von Roheisenschmelze oder in den DRP 115069/1899, 747123/1940 als direktes oder teilweises Verschmelzen der Eisenspäne geschildert werden. Die DRP 178303/1904 und 346068/1920 befeuchten Eisenabfälle mit Kalkwasser und pressen dann. Auf die Brikettierung von Eisen-Stahl-Abfällen in der Hitze erstrecken sich die DRP 304872/1916, 305846 und 307834, beide von 1917, sowie 311118 und 317670, beide von 1918. Die DRP 315323/1917, 322947 und 408813, beide von 1919, 420565/1921 betreffen Ferrosiliciumformlinge und die DRP 408760, 409553, beide von 1919, Ferrophosphorformlinge. Gemäß DRP 315989/1918, 367149/1921 geschieht die Erhitzung der Späne im Preßraum durch Stromwärme. Den Spanbriketts kann der Veredelungsstoff auch eingeschlossen in Kapseln zugeführt werden, wie in den DRP 377204/1921, 378811/1922 beansprucht wird. Den zu brikettierenden Eisenspänen wird nach DRP 698857/1937 Kalkbrei oder Karbidschlamm als Bindestoff zugesetzt.

NE-Metalle. Mit nur wenigen Ausnahmen gilt auf den Gebieten der Stückbarmachung von NE-Metallen bzw. ihren Erzen Ähnliches. Typische Bindemittel sind z. B. nach:

DRP 8703/1879: Zn-Erze mit C
DRP 81906/1894: Naphthalin, Paraffin
DRP 104669/1897: Tierkohle
DRP 131641/1899: Basisches $MgCO_3$
DRP 157136/1903: Alkalisulfate
DRP 175657/1904: Lösungen von Ca-Mg-Sulfaten
DRP 224309, 224816—7, sämtlich von 1908: $MgCl_2$
DRP 238119/1907: Sulfitablauge
DRP 274617/1912: Zement
DRP 337296, 350643, 352684, sämtlich von 1920: Borax

DRP 426139/1924: Rösten mit Schwermetallsulfaten
DRP 464432/1926: Zinnerze mit Zinnoxyd und Kalk
DRP 649247/1936: Kiesabbrand, Kohle, Sulfitablaugen
DRP 672988/1927: Mg-Staub mit Rückständen früherer Produktionen, Hochdruck
DRP 673504/1937: Dolomit (oder CaO und MgO) mit Si oder Al für die thermische Gewinnung von Mg zu Formlingen pressen, die in einer Wasserstoffatmosphäre bei 700—1200° C vorgebrannt werden.
DRP 676808/1937: Metallspäne, Zement
DRP 679793/1938: Flotationserz, CaO-Mehl, Körnen
DRP 687329/1938: Bleierze, Sulfitablauge, Melasse
DRP 692116/1936: Metallbrikettierung unter Schmelzen
DRP 718967/1939: Plastischmachen durch Erhitzen, Ligninzusatz
DBP 817813/1949: Brikettieren von SiO_2, Al_2O_3 usw. mit Torf für die Fabrikation von Si oder Legierungen im Elektroofen
DBP 824854, 825006, 831906, sämtlich von 1950: Wärmebehandlung kleiner Formlinge

Sonstige Gebiete. Mit den vorstehend angeführten deutschen Patenten sind praktisch alle diejenigen Methoden erfaßt, die für die Agglomerierung, Körnung oder Brikettierung auch sonstiger Stoffe maßgebend sind. Es gelingt natürlich z. B. bei Düngesalzen leichter, die Verhärtung unter Lenkung bzw. Begünstigung der Hydratbildung zu ermöglichen, als das bei Erzen oder gar Metallen der Fall sein kann, und man wird bei Pharmazeutika oder dgl. auf die Verträglichkeit für die menschliche Gesundheit sowie auf Geschmack, Geruch, Farbe usw. Rücksicht nehmen bzw. Temperatur und Druck und auch die Viskosität den jeweiligen Verhältnissen anpassen müssen. Letzten Endes ändert sich aber das Verfahren als solches grundsätzlich doch so wenig, daß die hier gegebene Übersicht auch für diese Gebiete von bleibendem Wert ist. Wichtig kann bei Pharmazeutika, Kosmetik oder dgl. sein, den fertigen Formkörpern gegen Staub, Feuchtigkeit oder Licht schützende Überzüge aus Gelatine oder geeigneten Kunststoffen zu geben, die dann das Gesamtbild noch vielgestaltiger werden lassen.

Literatur

1) Kolloid-Z. **131,** 41—46 (1953); **132,** 168—73 (1953); **135,** 108—15 (1954); allgemein vgl. W. John u. K. Meyer in „Fortschritte der Verfahrenstechnik 195/53", (Weinheim 1954), S. 311—322.
2) B. Waeser, Werkstoffe u. Korrosion **4,** 397 bis 9 (1953).
3) R. Irmann, Aluminium Suisse 4, 24—32 (1954).
4) Hinweise in Chem. Engng. **59,** Nr. 9 (1952) 252; Chem.-Z. **76** (1952) 817.
5) Recorder II, Detal Ind. **81** (1952) 508; **82,** 30 (1953).

Bücherbesprechungen

Methoden der organischen Chemie. Band VII, Teil I: Sauerstoffverbindungen II: Aldehyde. Von Houben-Weyl, herausgegeben von E. Müller-Tübingen unter Mitwirkung von O. Bayer-Leverkusen, H. Meerwein-Marburg/L. und K. Ziegler-Mülheim, XXIII, 556 Seiten mit 2 Abb. (Stuttgart 1954, Verlag Georg Thieme). Preis: DM 82,—.

Band VII der „Methoden der organischen Chemie" von Houben-Weyl erscheint in seiner 4. Auflage in zwei Teilen, von denen der erste, von Otto Bayer bearbeitet, vorliegt. Der Band, der ursprünglich die gesamte Chemie der Carbonylverbindungen behandeln sollte, mußte aufgeteilt werden, da die Chemie dieser Verbindungen inzwischen ganz außerordentlich angewachsen ist. So wird denn in dem vorliegenden Werk auf rund 500 Seiten unter Heranziehen der einschlägigen Literatur bis Oktober 1953 lediglich die Chemie der Aldehydgruppe vorgeführt. Daraus wird ersichtlich, zu welchem Umfang sich die organische Chemie immer noch entwickelt, und keine Tatsache kann besser die Bedeutung der Handbücher unterstreichen als dieser Sachverhalt. Die außerordentliche literarische Leistung, die der Autor mit diesem Band vollbracht hat, findet unsere Bewunderung und wird auch nicht geschmälert, wenn man von ihm hört, daß die große „Literaturorganisation" der Farbenfabriken Bayer (sicherlich wirksam) assistiert hat.

Der Stoff ist in zwei Hauptteile gegliedert: „Herstellung der Aldehyde" sowie „Umwandlung der Aldehyde", von denen der erste der weitaus umfangreichere ist. Er behandelt in sieben Unterabschnitten die direkte Einführung der Aldehydgruppe; ihre Einführung durch organische, Aldehyd- oder Acetalgruppen enthaltende Reste; die Oxydation der Methyl-, primären Alkohol-, Äther-, Aminomethyl- und Chlormethylgruppe; Umlagerungen und Aufspaltungen von Heterocyclen und aliphatischen Nitroverbindungen zu Aldehyden; Überführung von Carbonsäuren sowie ihrer Derivate in Aldehyde; Abbaureaktionen, die zu Aldehyden führen, und Darstellungen der Aldehyde durch Umwandlung anderer Aldehyde bei Erhalt der Aldehydfunktion.

Druck und Ausstattung des Bandes sind ausgezeichnet.

W. Scheele (Hannover)

Das Glas im chemischen Laboratorium. Von F. Friedrichs-Wertheim. VIII, 144 Seiten (Berlin, Göttingen, Heidelberg 1954, Springer-Verlag). Preis: DM 16,50.

Das Buch beginnt mit einem kurzen, interessanten Überblick über die Geschichte der Glastechnik, bespricht dann die besonderen Anforderungen, die an die Gläser der chemischen Laboratoriumsgeräte gestellt werden und macht einige allgemeine Angaben über die geeigneten Glassorten. Verdienstvoll und sehr klärend ist das anschließende Kapitel über die Normung der Geräte und Schliffe. Allgemeine Richtlinien für die Glasbearbeitung leiten über zu einer gedrängten, aber aus gründlichster praktischer Erfahrung entstandenen Anleitung für das Glasblasen, das Glasschleifen und das Kalibrieren von Geräten.

d. Den Hauptteil des Werkes bildet die Apparate kunde. Wenn auch aus Raumgründen die Geräte der Hochvakuumtechnik, der Hochvakuummessung und der Kurzwegdestillation nicht berücksichtigt werden, so bringt dieser Abschnitt doch eine recht umfangreiche Beschreibung aller üblichen Laboratoriumsgeräte einschließlich einer ganzen Reihe von Apparaten speziell für analytische Aufgaben. Übersichtliche Zeichnungen und die Erläuterungen über die Vor- und Nachteile der einzelnen Konstruktionen machen diese Übersicht zu einem anregenden Ratgeber für die Laboratoriumsarbeit, dessen Gebrauchswert durch praktische Hinweise, wie etwa über das Lösen festsitzender Glasschliffe, noch erhöht wird. Der Benutzer wird allerdings gelegentlich bedauern, daß das Werk fast keine quantitativen Angaben enthält. Weder Erweichungstemperaturen noch Ausdehnungskoeffizienten oder andere, für den Verbraucher oft wichtige Zahlenangaben sind zu finden, und auch das chemische Verhalten der verschiedenen Glassorten wird nur in recht allgemeinen Angaben geschildert. Es wäre sehr zu begrüßen, wenn das auch schon in der vorliegenden Form recht nützliche Buch durch Ergänzungen in dieser Richtung zu einem wirklich allseitigen Berater für alle Fragen des Laboratoriumsglases weiterentwickelt würde.

C. Mahr (Marburg/L.)

Review of Textile Progress (Fortschrittsbericht über das Gebiet der Textilien). Herausgegeben vom Textile Institute und der Society of Dyers and Colorists-Bradford. 560 Seiten (Manchester 1953). Preis: 35,— s.

Bei der ungeheuren Breite, die heute das Gebiet der Textilforschung kennzeichnet, werden nur noch die wenigsten Fachleute imstande sein, außerhalb ihres eigenen Sektors die neuerschienenen Arbeiten kennen zu lernen. Beträgt doch die Zahl nur der bedeutenderen Veröffentlichungen etwa 2000 im Jahr. Ein Buch wie das vorliegende wird daher immer sowohl für die Forschung wie für die Praxis hochwillkommen, wenn nicht unentbehrlich sein.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Referate

II. Chemie und Mineralogie

d) Organische Chemie

Naguchi, J. u. T. Hayakawa-Sengoku-Machi, Kanazawa, **Eine neue Synthesemethode für Proteinanaloga mit periodischer Anordnung der Aminosäuren.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2846, 1954). (2 S.)

Durch Polymerisation von ω-Aminosäuren, β-Alanin und ε-Aminocapronsäure, wie auch von α-Aminosäuren wurde eine neue Methode zur Synthese von Proteinanalogen gefunden. N-Carbothiophenyl-α-Aminosäuren polymerisieren unter Austritt von Thiophenol und Kohlendioxyd zu Polypeptiden von hohem Molekulargewicht. Dies erreicht man durch Schmelzen oder Erhitzen in geeigneten Lösungsmitteln, wie Dioxan oder Benzol, die einen geringen Anteil Pyridin enthalten. Als Initiator der Polymerisationsreaktion fungiert die freie saure Carboxylgruppe. Röntgen- und Ultrarotanalyse bestätigten die periodische Anordnung der Aminosäuren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

III. Physik, Mathematik und verwandte Wissenschaften

a) Physik

Heywang, W. u. H. Henker, Karlsruhe-München, **Physik und Technologie von Richtleitern und Transistoren.** (Z. Elektrochem. **58,** 283, 1954). (39 S.)

Hier wird ein eingehendes Sammelreferat über das gesamte Forschungsgebiet im Zusammenhang mit dem physikalischen Phänomen der Halbleitung gegeben. Es soll dem Physikochemiker hierdurch der Zugang zu den ihn berührenden Fragen erleichtert werden, da ja die experimentelle und theoretische Klärung der beobachteten Effekte durch den Fortschritt in der Präparationstechnik, der Herstellung von Einkristallen und die Beherrschung der Gitterstörungen erst ermöglicht wurde. So wird zunächst den physikalischen Grundlagen breiter Raum gewidmet, wobei man besonders Wert auf Anschaulichkeit der Darstellung legt. Nach Behandlung der Werkstoff-Fragen und gründlicher Beschäftigung mit den hier notwendigerweise entwickelten präparativen Methoden (wobei auch auf Prüfverfahren eingegangen wird) erfolgt Beschreibung der einzelnen Bauelemente. Hierher gehören u. a.: die verschiedenen Formen der Richtleiter und Transistoren sowie Photodioden. Ein Kapitel über die elektrischen Eigenschaften der Transistoren und ihre Kenngrößen im Hinblick auf die vielfältigen Anwendungsgebiete sowie eine das Jahr 1953 einschließende Literaturzusammenstellung erleichtern dem Bearbeiter die Orientierung über dieses zusehends an Bedeutung gewinnende Forschungsgebiet, das in gleicher Weise von wissenschaftlichem wie technischem Interesse ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

V. Spezielle kolloide Systeme

b) Typische Eigenschaften von Solen und Gelen

Ghosh, B. N., S. C. Rakshit u. D. K. Chattoraj-Calcutta, **Bestimmung des wirklichen Zeta-Potentials negativ geladener Silberjodid-Sole.** (Trans. Far. Soc. **50,** 729, 1954). (3½ S.)

Für den Fall von koaguliertem Silberjodid konnte gezeigt werden, daß das Zeta-Potential aus elektroendosmotischen Messungen unter Verwendung der Gleichung $1/\zeta_o = 1/C + m/S$ bestimmt werden kann, wenn die Flockungskonzentrationen der verwendeten Elektrolyte einander äquivalent sind. ζ_a bedeutet das aus der Smoluchowskischen Gleichung berechnete Zeta-Potential, S die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytmenge im Gleichgewicht mit dem Koagulat, m eine Konstante und C das wirkliche Zeta-Potential des koagulierten Kolloids unter den hier vorliegenden Bedingungen. Bei den Fällungskonzentrationen der angewandten Elektrolyte variiert anscheinend das Oberflächenpotential des Koagulats stark, während C und somit auch ζ konstant bleiben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

VIII. Faden- und Folienforschung

a) Allgemeines

Hummel, G., **Elektrostatische Aufladungen.** (Melliand Textilber. **35,** 773, 1954). (2 S.)

Zusammenstellung von DK-Werten in Zusammenhang mit der elektrostatischen Reihe; Theorien über Entstehung der elektrostatischen Aufladung; Hinweis auf Balloelektrizität (Lenardeffekt); Hinweis auf mögliche Einflüsse der Korpuskularstrahlung; Erwähnung günstiger Effekte: beim Scheren von Geweben, beim Beschichten von Geweben; Aufzählung der Störungen.

Sippel (Freiburg/Br.)

White, H. J.-Princeton, N. J., **Anwendungen der Technik radioaktiver Markierung in der Textilforschung.** (J. Soc. Dyers Col. 70, 284, 1954). (4 S.)

Es wurden folgende Beispiele für Untersuchungen mittels radioaktiver Markierung besprochen:

Gleichmäßigkeit der Ölauflage auf Nylon durch Zugabe einer radioaktives Brom enthaltenden Verbindung; Verschleppung von Farbpaste beim Farbdruck (radioaktiver P); Gleichmäßigkeit der Schichtdicke bei der Papierherstellung (^{131}J); Absorption von Alkalibromid durch menschliches Haar (radioakt. Br); Absorption und Diffusion von HBr in Hornkeratin (radioaktives Br) (bei niedriger Säurekonzentration wird die Selbstdiffusion hauptsächlich durch Br-Jonen besorgt); Bestimmung der gebundenen Cl-Ionen in Melaminharzen (radioakt. Br); Reaktion von Proteinhydrolysaten mit p-Jodbenzol-Sulfonylchlorid (markiert mit ^{131}J) (es werden bekannte Mengen der inaktiven Hydrolysatbestandteile dem Reaktionsgemisch zugesetzt und wieder isoliert und ihre Radioaktivität bestimmt).

Sippel (Freiburg/Br.)

b) Faser- und Fadenzustand

Dudgeon, M. J., R. S. Thomas und F. N. Woodward-Jnveresk, Midlothian, Scotl., **Herstellung und Eigenschaften einiger anorganischer Alginatfasern.** (J. Soc. Dyers Col. **70,** 230, 1954). (8 S.)

Im Kalziumalginat, welches der übliche Rohstoff der Alginatfaser ist, wurde Ca partiell durch Cr, Cu, Cd, Sn, Bi, Ba, Zn und Al ersetzt. Durch diesen Ersatz wird der Gleichgewichtswassergehalt erniedrigt (was zu einer Erhöhung der Reißfestigkeit in nassem Zustand führt), jedoch auch die Bruchdehnung im trockenen und nassen Zustand (jedoch ist letzteres nicht der Fall bei Al, Ba und Cd). Am günstigsten verhält sich Kalzium-Cadmium-Alginat, welches ebenso leicht herstellbar ist wie Kalziumalginat.

Sippel (Freiburg/Br.)

Vickerstaff, Th.-Manchester, **Untersuchungen über das Färben von hydrophoben Fasern.** (Melliand Textilber. **35,** 765, 1954). (8 S.)

Die Anfärbbarkeit moderner synthetischer Fasern ist großenteils ein Diffusionsproblem; die Farbstoffdiffusion kann verbessert werden a) durch Verkleinerung des Molgewichts des Farbstoffs, evtl. indem man die einzelnen Komponenten getrennt anwendet (Kupplung auf bzw. in der Faser); b) durch Temperaturerhöhung; c) durch Hilfsmittel, die das Kettenmolekülgerüst der Faser auflockern (bei Terylen spielen insbesondere wasserunlösliche [Diphenyl etc.] eine Rolle). Auf die Bedeutung der Ionisierung der in die Faser aufzunehmenden Stoffe sowie auf die der Oberflächenpotentiale der Fasern (ausführliche Tabelle) wird hingewiesen. Hydrophobe Fasern haben stärker negative Potentiale. Es besteht ein Zusammenhang zwischen diesem Potential und der Kupferionentechnik bei Orlon.

Sippel (Freiburg/Br.)

Dolmetsch, H., **Vorgebildete Spaltflächensysteme in nativen Zellulosefasern.** (Melliand Textilber. **35,** 721, 1954). (5 S.)

In nativen Zellulosefasern überlagern sich zwei verschiedene Spaltflächensysteme, eines in Längsrichtung (fibrilläres) und ein etwa senkrecht hierauf stehendes zweites. Spaltstücke des einen Systems zeigen noch die Periodizität des anderen Systems. Zur Sichtbarmachung der Strukturen läßt man in Phosphorsäure Hydrazinhydratlösung oder Cuoxamlösung quellen. Der Durchmesser der Einheit der Längsstruktur wird mit etwa 0,35 μ angegeben, als Grundperiode der Querstruktur 1,12 μ (gequollener Zustand).

Sippel (Freiburg/Br.)

c) Folienzustand (Papier)

Drisch, N. und P. Rodet-Paris; J. J. Trilla und C. Legrand-Bellevue (Dept. Seine et Oise), **Selektive Orientierungen in Filmen aus Viskose.** (J. Chem. phys. **51,** 217, 1954). (2½ S.)

Auf Glas und andere Unterlagen wird Viskose ausgegossen, danach die Zellulose regeneriert und vorsichtig getrocknet; es wird nicht gestreckt. Mit Röntgen-$K\alpha$-Strahlung wird einerseits senkrecht zur Filmebene, andererseits wird eine größere Anzahl aufeinandergelegter Filme parallel zur Filmebene durchstrahlt. Während im ersteren Fall das Diagramm im wesentlichen nur Ringe aufweist und nur bei Verwendung konzentrierterer Viskoselösung Andeutungen von Ringen auftreten, die der Ebene (101) der Zellulose II zugehören, wird im zweiten Fall (Bestrahlung parallel zur Filmebene) beobachtet, daß die Ringe der Ebene (101) (und [102]) in äquatoriale Sicheln übergehen, die Ringe der Ebene (101) in meridionale Sicheln. Hieraus wird geschlossen, daß die Ebene (101) sich parallel der Unterlage zu orientieren sucht (uniplanare selektive Orientierung). Der Effekt nimmt mit abnehmender Konzentration der verwendeten Viskoselösung (Verlängerung der Trocknungsdauer!) und abnehmendem Polymerisationsgrad (Verringerung der Zähigkeit!) zu.

Sippel (Freiburg/Br.)

d) Textilveredlung und Färberei

Baumgartner, F. N.-Linden, N. J., **Beziehung der Molekularstruktur zum Waschvermögen einiger Alkyl-Benzol-Sulfonate.** (Ind. Eng. Chem. **46,** 1349, 1954).

Mit einer Reihe von isomeren Natrium-n-alkylbenzolsulfonaten mit 12 C-Atomen in der Alkylgruppe wurden Laboratoriumswaschversuche durchgeführt. Das Waschvermögen ist am größten, wenn der Benzolkern am dritten C-Atom in der Kohlenwasserstoffkette steht. Je mehr der Benzolring nach der Mitte der Kette gerückt ist, desto größer ist die Löslichkeit, und desto mehr wirkt sich eine Zugabe von Na_2SO_4 günstig auf die Waschwirkung aus.

Versuche mit homologen Reihen von Natrium-n-alkylbenzolsulfonaten ergaben, daß die Waschwirkung in hartem Wasser am besten ist, wenn die Kette 11 bis 12 C-Atome enthält. In weichem Wasser sind die höheren Homologen etwas günstiger.

Das textile Benetzungsvermögen und die Verminderung der Oberflächenspannung sind umso größer, je mehr der Benzolring nach der Mitte der Kette zu steht.

H. Lange (Düsseldorf)

Karabines, J. V. und A. T. Ballun-Joliet, inois, **Tallöl-Studien IV. Synthese und relatives aschvermögen von Polyäthylenoxyd-Sitosterinen.** Amer. Oil. Chem. Soc. **31,** 136, 1954).

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über chtionogene Waschmittel, die durch Kondensation n Harz- und Fettsäuren mit Äthylenoxyd (ÄO) erlten werden, interessieren auch die ÄO-Addukte s im Tallöl enthaltenen β-Sitosterins. Es wurde ie Reihe solcher Addukte mit 8 bis 26 ÄO-Gruppen o Molekül hergestellt. Das Wasch- und Schmutzgevermögen dieser Produkte wurde getestet. Die über bei Fettsäure-ÄO-Addukten gefundene Regel, ß das Optimum der Waschwirkung bei den Präraten liegt, bei denen die Zahl der ÄO-Gruppen o Moleküle zwei Drittel der Zahl der C-Atome n hydrophoben Teil des Moleküls beträgt, erwies ch auch für die β-Sitosterin-ÄO-Addukte als gültig.

H. Lange (Düsseldorf)

IX. Biologie und Physiologie

i) Pflanzen- und Tierstoffe und Strukturen

Klotz, I. M. und W.-C. LohMing-Evanston llinois), **Stabilitätskonstanten von einigen Metallhelaten des Pyridin-2-azo-p-dimethylanilins.** (J. mer. chem. Soc. **75,** 4159, 1953). (3½ S.)

Die Eigenschaften von Metallfarbstoffchelaten, elche als Modell für die Bestimmung der Stabilitskonstanten anderer Metallkomplexe, so z. B. der etalleiweißkomplexe, dienen können, werden untersucht. Die Stabilitätskonstanten der im Verhältis 1 : 1 vorliegenden Chelate des Pyridin-2-azo-p-dimethylanilins mit Metallen bei 25° C, p_H 6,0 und er Ionenstärke 0,15 fallen in der Reihenfolge u > Hg > Ni > Co > Zn > Mn > Ca, Mg. Hydrotische Effekte spielen im Gleichgewicht der Kupr- und Quecksilberchelate eine beherrschende olle. Das Absorptionsmaximum des Farbstoffes ird durch das Metall charakteristisch verschoben. ie Stabilitätskonstanten sind gegenüber Änderunen der Temperatur oder der Ionenstärke relativ nempfindlich.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Veis, A. u. J. Cohen-Chicago, **Der Abbau des Kollagens. Eine Methode zur Charakterisierung von nativem Kollagen.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 476, 1954).

Höchstgereinigtes Ochsenhautkollagen und einige bereits schwach abgebaute Kollagene wurden zur Aufklärung der primären Reaktionsschritte des Kollagenabbaues herangezogen. Zur Bestimmung der polaren funktionellen Gruppen diente die Methode der Farbfällung (Orange-G im sauren, Safranin-O im basischen Gebiet). Dabei ergab sich, daß zwar kein Unterschied besteht hinsichtlich der maximalen Anzahl der pro Gewichtseinheit des festen Proteins durch den Farbstoff gebundenen basischen Gruppen, aber die Konzentrationsabhängigkeit der Bindung ist doch stark vom Grade des Abbaus abhängig. Von den Carboxylgruppen des nativen Kollagens geht dagegen nur knapp die Hälfte der theoretisch vorhandenen Farbstoffbindung ein. Mit fortschreitendem Abbau nimmt die Bindungsfreudigkeit stufenweise zu und erreicht schließlich auch hier den quantitativen Wert. Für die Kombination von nativem Protein mit den angewandten Farbstoffen wurden die entsprechenden thermodynamischen Funktionen ΔF° und ΔS° entwickelt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Vaughan, J. R. jr. u. J. A. Eichler-Stanford, Connecticut, **Synthese von Modellpeptiden mit hohem Molekular-Gewicht durch die Methode der vermischten Anwendung von Carbon- und Carboxylsäurenanhydrid.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2474, 1954).

Es gelang, durch die angewandte Methode aus Modellsubstanzen zwei optisch aktive hochmolekulare Peptide zu synthetisieren, deren besonderes Charakteristikum es ist, daß jede Baustein-Aminosäure nur jeweils einmal im Molekül auftritt. Es handelt sich um das neutrale Hexapeptid: L-Leucyl-L-alanyl-L-valyl-L-phenylalanylglycyl-L-prolin, sowie um das basische Octapeptid: L-Tryptophyl-L-lysyl-L-leucyl-L-alanyl-L-valyl-L- phenylalanylglycyl-L-prolin. Der Syntheseweg wird vollständig beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Shaw, W. H. R.-Austin, Texas, **Die Hemmung der Urease durch verschiedene Metallionen.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 2160, 1954).

Bei Zusammenstellung von publizierten Daten über die relative Toxizität von Metallionen gegen die Enzymwirkung der Urease zeigte es sich, daß sich die Metallionen hier allgemein in einer Reihe hinsichtlich ihres toxischen Einflusses anordnen lassen. Dabei erwiesen sich diejenigen Metallionen als stärkste Inhibitoren, die die unlöslichsten Sulfide zu bilden vermögen. Die Abhängigkeit der Toxizität von verschiedenen Eigenschaften der Metallionen wird diskutiert und durch einen Modellmechanismus illustriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Dacey, J. R. u. D. G. Thomas-Kingston, Canada, **Adsorption an Saran-Kohle. Eine neue Art von molekularem Sieb.** (Trans. Far. Soc. **50,** 740 1954). (9 S.)

Durch Brenzen von Polyvinylidenchlorid gewinnt man eine harte, ziemlich poröse Adsorptionskohle. Für diese wurden die Adsorptionsisothermen mit Wasser, Helium, *n*-Pentan und Stickstoff aufgenommen, sowie das Adsorptionsvermögen für eine Reihe einfacher Kohlenwasserstoffe untersucht. Dabei zeigte sich schnelle Adsorption in den Fällen, wo lineare und ebene Moleküle vorlagen, während größere und voluminöse Teilchen nur sehr langsam erfaßt werden. Bei positiven Effekten konnte stets die Gültigkeit des Fickschen Gesetzes bestätigt werden. Die Betrachtung der energetischen Verhältnisse zeigt, daß kein direkter Zusammenhang zwischen den Aktivierungsenergien der Diffusion und der Adsorptionsfreudigkeit der verschiedenen Molekelarten besteht, was auf sterische Hinderung zurückgeführt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reichmann, M. E., S. A. Rice, C. A. Thomas u. P. Doty-Boston, **Eine weitere Bestimmung von Molekulargewicht und Größe der Desoxypentose-Nukleinsäure.** (J. Amer. Chem. Soc. **76,** 3047, 1954).

Aus Lichtstreuungs- und Viskositätsmessungen wird für Desoxypentose-Nukleinsäure aus Kälberthymus auf ein Molekulargewicht von etwa 6×10^6 und auf eine Gestalt von der Art eines starren Knäuels mit einem mittleren Abstand von 5000 Å, sowie einem Umfang von 20 000 Å geschlossen. Dies steht in guter Übereinstimmung mit theoretischen Berechnungen dieser Größen durch verschiedene Autoren wie auch mit vorläufigen elektronenmikroskopischen Untersuchungen von R. C. Williams. Werden die Konstanten für die Grenzviskositätszahl und die Rotationsdiffusion für die Gestalt eines

Rotationsellipsoides ohne Hydratation gedeutet, so ergeben sich Achsenverhältnisse zwischen 400 und 500: die Wahrscheinlichkeit einer solchen Gestalt wird jedoch von den Autoren zurückgewiesen, da sie im Widerspruch zur beobachteten Lichtstreuung stehen würde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Delbrück, M. Pasadena, **Wie vermehrt sich ein Bakteriophage?** (Angew. Chem. **66,** 391, 1954). (5 S.)

Für die Phagenvermehrung ist die Desoxyribonucleinsäure das genetische Material, während das Eiweiß nur Schutzhülle darstellen mag; sie wird dazu geeignet durch die grob-topologische, geknäuelte Fadenstruktur aus zwei Molekelketten mit jeweils vollständiger „Information" in komplementären viergliederigen „Codes" (J. D. Watson und F. H. C. Crick). Diese sterische Konfiguration läßt einen wahrscheinlichen Vervielfältigungsmodus erkennen, welcher durch Versuche beispielsweise mit dem radioaktiven Isotop ^{32}P gestützt wird. Daß nur ein Teil der Nucleinsäure notwendiges Material bei der Vermehrung darstellt, erweist sich als unwahrscheinlich. Nachgewiesen sind Austauschvorgänge in den Systemen. Unter den Strahlungswirkungen auf die Phagen kommen neben nicht rückgängig zu machenden andere vor, für die verschiedene Reaktivierungsmechanismen bekannt sind. Neben virulenten Phagen kommen avirulente Prophagen vor, welche mit vielen Bakteriengenerationen und vielleicht gar mit dem genetischen Material des Wirtes eine enge Verbindung eingehen können (Möglichkeit phylogenetischer Abstammung des Virus vom Wirt und Mutation avirulenter Phagen zu Virulenz). Untersuchungen der besprochenen Art sollen Verbindungen zwischen Atomtheorie und Biologie ziehen und die Schwierigkeit überwinden, zu einer Theorie der Verdoppelung zwei-dimensionaler spezifischer Strukturen zu gelangen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Westphal, O. und Lüderitz, O.-Säckingen/Baden, **Chemische Erforschung von Lipopolysacchariden gramnegativer Bakterien.** (Angew. Chem. **66,** 407, 1954). (11 S.)

Zum Unterschied von den relativ einfach aus wenigen Zuckerbausteinen zusammengesetzten Polysacchariden grampositiver Bakterien bilden die Wände der gramnegativen, deren Isolierungsmethoden und physikalischen Eigenschaften einleitend besprochen werden, verwickelt gebaute Lipopolysaccharid-Protein-Lipoid-Symplexe, deren Lipopolysaccharide nach einheitlichem Bauplan gebildet sind, indem an eine phosphorylierte Polysaccharidkomponente (mit Hexosamin, Hexosen und oft Methylpentosen, gelegentlich Desoxymethylpentosen, nicht aber Uronsäuren) eine erst wenig bekannte Phospholipoidkomponente (mit relativ fest gebundenem Hexosamin) geknüpft ist. Eingehend behandelt wird die Literatur der quantitativen Analyse, der vorkommenden Zuckerbausteine und der Phospholipoidkomponente, dargelegt aber auch die stufenweise Hydrolyse der Lipopolysaccharide und die Darstellung künstlicher Symplexe. Von den weiter besprochenen biologischen Eigenschaften hat man beispielsweise die Toxizität auf die Wirkung der Lipoidkomponente, die immunologische O-Spezifität auf die polysaccharidischer Gruppen zurückzuführen versucht. Hinsichtlich fiebererzeugender und anderer Reizwirkungen am Tier oder tumornekrotisierender Eigenschaften sind weitere Untersuchungen abzuwarten; dahin gehören auch Studien über die Wirksamkeit einzelner Lipopolysaccharide und ihrer Teilkomponenten a... Phagenrezeptoren.. Solche Bestrebungen chemischer Differenzierung der Wirkungen setzen eingehende Kenntnis des chemischen Aufbaues der Wirkstoffe und ihrer Komponenten voraus, wofür dem Biologen hochgereinigte, chemisch gut definierte Substanzen zur Verfügung gestellt werden sollten.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

b) Medizin. Chemie (einschließlich Hygiene)

Kepp, R. K. und K. F. Michel-Göttingen, **Elektrophoretische Untersuchungen über die Wirkung von Röntgenstrahlen auf wäßrige Proteinlösungen.** (Strahlentherapie **92,** 416, 1953). (7 S.)

Der Einfluß der Röntgenstrahlen auf wäßrige Lösungen von Serumproteinen wurde elektrophoretisch verfolgt. Durch Röntgenstrahlen werden die untersuchten Proteine ähnlich wie bei der Einwirkung von Wärme und ultraviolettem Licht denaturiert, und zwar erwiesen sich die b-Globuline als am empfindlichsten; das Albumin war stabiler als die Globuline. Mit zunehmender Strahlendosis ging die charakteristische Aufteilung des elekrophoretischen Serumdiagramms mehr und mehr verloren. In einer Mischung von b- und g-Globulinen entstand durch die Bestrahlung eine Komponente, welche schneller als das b-Globulin wanderte. Wurde eine Fraktion einzeln bestrahlt, so blieb der Gradient unverändert. Zwischen mehreren Proteinen müssen während des Denaturierungsvorganges Wechselwirkungen stattfinden. Es werden zwischenmolekulare Reaktionen unter dem Einfluß der Röntgenbestrahlung angenommen, durch welche aus Molekülen oder Molekülfragmenten mehrerer Eiweißfraktionen neue Proteinaggregate gebildet werden. Durch Zusatz geringer Mengen von Cystein wurde eine Strahlenschutzwirkung erzielt.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Jacox, R. F.-Rochester, **Quantitative Fraktionierung des Humanserums mit kationischen Netzmitteln.** (J. clin. Invest. **32,** 661, 1953). (12½ S.)

Die Reaktion der Serumeiweißkörper mit kationischen Netzmitteln wird zu ihrer quantitativen Bestimmung herangezogen. Wenn steigende Mengen verdünnter Natronlauge zu einer Mischung des verdünnten Serums und des kationischen Netzmittels gegeben werden, nimmt mit steigendem p_H die Trübung zu, und zwar werden drei Stufen durchlaufen: eine Stufe zwischen p_H 5,8 und 7,0, welche den a-Globulinen entspricht, eine zweite zwischen p_H 7,5 und 9,8, welche den b- und g-Globulinen zugeordnet wird, und eine dritte zwischen p_H 11,0 und 12,0, welche durch das Albumin hervorgerufen wird. Es sind also drei Trübungsmessungen erforderlich: im sauren Gebiet zur Bestimmung der a-Globuline, im mäßig alkalischen Gebiet zu der der Gesamtglobuline und im stark alkalischen p_H-Bereich zur Ermittlung der Gesamtproteine. Die gefundenen Werte stimmen mit den elektrophoretisch bestimmten gut überein. Über den Reaktionsmechanismus ist noch wenig bekannt. Während die anionischen Netzmittel beim isoelektrischen Punkt der Proteine oder gerade unterhalb desselben deren Ausfällung hervorrufen, erfolgt mit den kationischen Netzmitteln erst beträchtlich über dem isoelektrischen Punkt eine Präzipitation. Mit dem in der vorliegenden Untersuchung verwendeten Octadecyldimethylbenzylammoniumchlorid (Octab) wird Albumin vollständig erst bei p_H 12 ausgefällt. Die Reaktionsfähigkeit der Netzmittel ist von deren chemischem Auf-

u abhängig, insbesondere von der molekularen nfiguration des Restes, welcher mit der Kohlenısserstoffkette verknüpft ist. Maximale Trübung rd durch eine dimethylbenzylsubstituierte Verıdung erreicht, während bei Trimethyl- oder hylsubstitution nur eine geringe Wechselwirkung rischen Netzmittel und Eiweiß beobachtet wird. ne bestimmte Konzentration an Natriumchlorid er ähnlichen Salzen im Reaktionsgemisch ist für e quantitative Ausfällung der Proteine erforderh. Für eine Analyse aller Fraktionen werden)5 ml Serum benötigt. Diese Methode wurde bei utem rheumatischem Fieber, bei Leberzirrhose d anderen Krankheiten angewandt. Bei multiplem yelom und gewissen Typen von Lebererkrankunn werden zwischen den Elektropherogrammen d den Bestimmungen mit der Netzmittelmethode h widersprechende Ergebnisse beobachtet, welche m bekannten abnormalen Charakter der Myelomoteine und dem Beta-Globulin des untersuchten rums zugeschrieben werden.

M. Schönenberger (Marburg/L.)

Stefanović, Gj. und Ćirić, J.-Belgrad, **Synese und bacterizide Wirkung einiger quaternärer, herer Alkyl- und Alkenyl-bis-(2-oxyäthyl)-Amoniumsalze.** (Recueil **73,** 401, 1954). (9 S.)

Die dargestellten Amine einschl. jener, welche eselben Molekelreste wie die Fettsäuren im Chauloograöl enthalten, sind mit Benzylchlorid umesetzt worden. Die quaternären Ammoniumsalze rmögen in Verdünnungen bis zu 1 : 10 000 inneralb 2½ Min. den grampositiven Staphylococcus ureus und das gramnegative Bact. Gaertner zu ten, d. h. in stärkerer Verdünnung als Phenol und ephirol, wobei die OH-Gruppen von besonderem influß auf die Bakterizidie zu sein scheinen und ei Salzen mit gesättigten langkettigen aliphatischen esten die bakterizide Wirksamkeit mit wachsender ettenlänge zunimmt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVI. Technische Öle, Schmiermittel, Brennstoffe

Baker, H. R., C. R. Singleterry, E. M. Solomon, **Neutrale und basische Sulfonate. Korrosionserhütende und Säure-desaktivierende Eigenschaften.** (Ind. Eng. Chem. **46,** 1035, 1954).

Es wurden Versuche über die korrosionsinhibiende Wirkung der Natrium- und Bariumsalze einer etróleum-Sulfosäure und von Dinonyl-naphthalinulfosäure als Zusätzen zu verschiedenen Ölen durcheführt. Von der letzteren Säure wurden auch basiche Bariumsalze mituntersucht. Zur Prüfung der nhibitorwirkung wird entweder ein Blech unter das)l getaucht und dann ein Wassertropfen aufgesetzt Tropfentest), oder das mit einem Ölfilm bedeckte Blech wird mit Wasser besprüht (Sprühtest). Außerlem wurde in einigen Fällen ein galvanischer Korroionstest angewandt. Bei dem Tropfentest ergaben ich hinsichtlich der Inhibierung der Korrosion durch reines Wasser nur geringfügige Unterschiede zwischen den Inhibitoren. Bei dem Sprühtest erviesen sich die Bariumsalze den Natriumsalzen als erheblich überlegen. Das Barium-dinonyl-naphthain-sulfonat übertraf deutlich das Barium-petroleum-sulfonat. Gegenüber verdünnter Essig- und Salzsäure sind beim Tropfentest die basischen Barium-dinonyl-naphtalin-sulfonate den neutralen überlegen, und zwar um so mehr, je mehr Säure sie zu binden vermögen. Es wird festgestellt, daß die Säure aus dem wäßrigen Tropfen durch die Mizellen des Inhibitors in der Ölphase solubilisiert werden. Bei dem Sprühtest treten keine merklichen Unterschiede zwischen den neutralen und den basischen Verbindungen auf. Dies ist dadurch zu erklären, daß bei diesem Test das Öl ausgelaugt wird und daß dadurch die Unterschiede in der Alkalität des Inhibitors ausgeglichen werden. Der praktischen Anwendung basischer Inhibitoren sind in manchen Fällen durch die mangelhafte Lagerbeständigkeit der damit versetzten Öle Grenzen gesetzt.

H. Lange (Düsseldorf)

XVII. Laboratoriumsverfahren

Wippler, C. u. G. Scheibling-Strasbourg, **Beschreibung einer Apparatur für Lichtstreuungsmessungen.** (J. Chem. Phys. **51,** 201, 1954). (5 S.)

Die von den Autoren entwickelte Anordnung ist gedacht für die Molekulargewichtsbestimmung von Makromolekülen unter Ausnützung der von B. H. Zimm (J. Chem. Phys. **16,** 1093, 1948) angewandten Extrapolationsmethode. Dabei wird die Winkelabhängigkeit des Streulichtes gemessen unter Benützung eines Sekundärelektronenverstärkers. Die Möglichkeit, durch Ermittlung des Polarisationsgrades des Streulichtes zu Aussagen über die Struktur der Teilchen zu gelangen, wurde bei der Konstruktion berücksichtigt. Im Gegensatz zu bisher publizierten Lichtstreuungsapparaturen wird im vorliegenden Falle der Lichtweg durch Umlenkprismen so gestaltet, daß kompakte und stabile Anordnung der Meßeinheit auf kleinstem Raume möglich wird. Die Zelle ist von einem Wärmebad umgeben, so daß die Apparatur auch die Möglichkeit für Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der Lichtstreuung bietet.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Hebenstreit, C. O. und E. P. Glynn-Chicago, **Ein Laboratoriumswerkzeug zur Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Seifen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **31,** 232, 1954).

Zur laboratoriumsmäßigen Untersuchung der mechanischen Eigenschaften einer Seife in der Strangpresse wird eine Probe der Seife durch eine kreisrunde Öffnung von 1/16 inch Durchmesser zu einem „Draht" gepreßt. Dabei wird der Druck konstant gehalten oder willkürlich verändert. Es wird die Schuppigkeit und die Brüchigkeit des Seifendrahtes beobachtet.

H. Lange (Düsseldorf)

Ganguli, N. C.-Calcutta, **Modifizierte eindimensionale Papierchromatographie.** (Naturwiss. **41,** 282, 1954). (1 S.)

Die Verfahren von Matthias und Schwertfeger (ebenda S. 17,18) werden so modifiziert, daß rechteckig zum Papierrande gestellte Einschnitte (Technik für Auf- und Absteigenlassen) angebracht werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kellner, W., H. Hellmuth und H. Martin-Nürnberg, **Verbesserung des Nachweises geringster Aminosäuremengen in Papierchromatogrammen.** (Naturwiss. **41,** 304, 1954). (½ S.)

Eine einfache Steigerung der Empfindlichkeit wird erreicht durch Auftragen der Lösung als Streifen am Start, nach Entwickeln und Trocknen Drehen des Streifens um 90° und Einstellen in Wasser, wodurch die mitgeführten Aminosäuren am oberen Rande an-

gereichert werden; es werden auch die Grenzen des Verfahrens mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Kinzel, H.-Wien, **p_H-Werte alkalischer Phosphatpufferlösungen.** (Protopl. **43,** 441, 1954). (9 S.)

Mitteilung von Werten an Mischungen von primärem und tertiärem Phosphat, und zwar Messungen an frischen ungefärbten Puffern unter Berücksichtigung von Temperatur- und Elektrodenkorrektur und von Messungen zur Bestimmung des Einflusses eines Acridinorange-Zusatzes 1 : 10 000; endlich Versuche zur Prüfung der Haltbarkeit der Mischungen. Bis p_H 9 werden exakte Werte erwartet, im stärker alkalischen Bereiche eine Unsicherheit von 0,1 p_H-Einheiten zugestanden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Eisfeld, G. und H. Seefeldt-Halle/S., **Zum papierelektrophoretischen Verhalten der Paraaminosalicylsäure (PAS) und des Isonikotinsäurehydrazits (INH) bei Anwesenheit von Serumeiweiß.** (Naturwiss. **41,** 305, 1954). (1/2 S.)

Bei Anwendung der Grassmann-Hannig-Technik wandern PAS-Salze anodisch der Albuminfraktion voraus, bleibt INH kathodisch hinter γ-Globulinfraktion zurück; Serumzusatz ist ohne Einfluß auf Wanderungsgeschwindigkeit. Bei Verwendung sehr hoher PAS-Ca-Mengen beobachtete Verwischung der Eiweißbanden wird auf Denaturierung an der Proteinmolekel bezogen. Adsorption am Papier wird ausgeschaltet durch Anordnung nach Prinzip der fortlaufenden Desorption; Kollidon bleibt anodisch von INH.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

XVIII. Industrielle Verfahrenstechnik

Gerstner, F.-Dormagen, **Rückgewinnung des Kupfers aus den Spinnabwässern der Kupferseide und -zellwolle mittels Ionenaustauschern.** (Chemie-Ing.-Techn. **26,** 264, 1954). (6 S.)

Durch Verwendung von Ionenaustauschern (Wofatit D oder Lewatit DN) erreicht man heute Rückgewinnung des Kupfers aus Spinnabwässern, wobei im Gegensatz zu den Fällverfahren Wiederverwertung des Wassers möglich ist. Die für Cu···-Ionen selektiven Ionenaustauscher können bis zu 20% ihres Trockengewichtes an Kupfer aufnehmen und lassen sich durch kupferhaltige Spinnsäure regenericren. Nach Entkupferung des Abwassers durch Ammoniakfällung und Ausgasung in einer Vakuumanlage kann das Wasser wieder in den Prozeß zurückgeführt werden. Die Anordnung großtechnischer Anlagen wird eingehend beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt/M.)

XIX. Sonstiges

Taft, W. K., R. W. Laundrie, T. B. Harrison u. J. Duke-Akron Ohio, **Die Verträglichkeit von Ölen und Polymeren.** (Rubber Age **75,** 223 1954). (3 1/2 S.)

Aus einem 25/75 Butadien-Styrol Gemisch bei 5° C und einem Eisenpyrophosphatkatalysator wurden Polymerisate steigender Viskosität hergestellt und die Quellbarkeit ihrer Vulkanisate innerhalb von 10 Tagen in 12 technischen Ölen bestimmt. Die Quellfähigkeit etwa gleichviskoser Öle ist eine lineare Funktion ihres aromatischen Anteils. Sie nimmt sowohl mit zunehmender Vulkanisationsdauer als auch mit steigendem Molekulargewicht des Polymeren ab. Die genauen Ergebnisse sind in einer ausführlichen Tabelle und 4 Diagrammen zusammengestellt.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Agoston, G. A., W. H. Harte, H. C. Hottel, W. A. Klemm, K. J. Mysels, H. H. Pomeroy u. J. M. Thompson-Cambridge Mass. u. Stanford Cal., **Das Fließen napalmverdickten Benzins.** (Ind. Eng. Chem. **46,** 1017, 1954). (2 1/2 S.)

Mit Napalm (bas. Aluminiumseife technisch) hergestellte Benzingele einer Festigkeit von 110, 400 und 850 g Gardner wurden durch bis zu 36 Fuß lange und 2 Zoll starke Eisenrohre gepreßt und der Druckabfall gemessen. Im gesamten Meßbereich von 0,1 lb/sq. inch je Fluß bis zu 3,4 lb/sq. inch je Fuß wurde ein nicht-newtonsches Fließverhalten beobachtet. Im Gebiet laminaren Fließens nimmt die Viskosität mit zunehmendem Druck ab. Im Turbulenzbereich erhält man das eigenartige Ergebnis, daß die Viskosität des Geles geringer als die des reinen Lösungsmittels ist.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Merrill, E. W.-Cambridge, Mass., **Fließeigenschaften von einigen Buna-N Lösungen bei hohen Geschwindigkeitsgradienten.** (J. Coll. Science **9,** 132 1954). (8 1/2 S.)

Von Hycar OR, das 12 Minuten bei 50—65° C gewalzt worden war, wurden Anilinlösungen bis zu 10% Buna-Gehalt hergestellt. Die verschiedenen Lösungen werden bei Temperaturen von 14—35° C untersucht und die Ergebnisse in Fließkurven aufgezeichnet, in denen Schubspannungen bis zu 70 g/qcm Geschwindigkeitsgefällen bis zu 8000 sec^{-1} entsprechen. Die Lösungen zeigen ein nicht-newtonsches Verhalten, jedoch läßt sich ihre Temperaturabhängigkeit der Viskosität durch die allgemeine Gleichung

$$\eta = b D^{s-1}$$

darstellen. Die Werte der Konstanten hierfür sind in einer Tabelle zusammengestellt. Viskositätserhöhend wirkt die Alterung der Lösung sowie Verwendung eines Anilin-Benzolgemisches anstelle des reinen Lösungsmittels.

H. J. Orthmann (Berlin-Dahlem)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Prof. Dr. Joachim Stauff, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck bei W. Carl Winter, Darmstadt

WISSENSCHAFTLICHE FORSCHUNGSBERICHTE

NATURWISSENSCHAFTLICHE REIHE

Herausgegeben von

Dr. Rolf Jäger

Direktor des Instituts für Kolloidforschung der Universität Frankfurt a. M.
in Bad Homburg v. d. H.

Die inzwischen in 64 abgeschlossenen Bänden und zahlreichen Neuauflagen einzelner Titel vorliegende, von Raphael Eduard Liesegang begründete und jahrzehntelang betreute Sammlung hat sich die Pflege der Grenzgebiete zwischen Naturwissenschaft und Medizin und zwischen deren einzelnen Disziplinen zur Aufgabe gemacht. Junge Zweige der Wissenschaft, die sich selbständig herausgebildet haben und neue Methoden, die auf vielen Teilgebieten naturwissenschaftlicher Forschung zu allgemeiner Bedeutung gelangt sind, finden Aufnahme in der Sammlung als monographische Darstellung, ebenso auch kritische Übersichen über Teilgebiete der Wissenschaft. Darüber hinaus will die Sammlung dem einzelnen Wissenschaftler auch Einblicke in die angrenzenden und Randgebiete seines eigenen Arbeitsfeldes vermitteln. Seit Kriegsende sind folgende Bände und Neuauflagen erschienen:

Band 52 **Psychologie.** *Die Entwicklung ihrer Grundannahmen seit der Einführung des Experiments.* Von Prof. Dr. Wolfgang Metzger, Direktor des Psychologischen Univ. Institutes, Münster i. W. **2. neubearbeitete Auflage.** XIX, 407 Seiten mit 42 Abb. 1954. Brosch. DM 32,—, Ganzl. DM 35,—.

Band 55 **Sterne und Sternsysteme.** Von Prof. Dr. Wilhelm Becker, Univ. Sternwarte Hamburg-Bergedorf. **2. verbesserte Auflage.** XII, 420 Seiten mit 109 Abb. 1950. Brosch. DM 28,—.

Band 58 **Die periphere Schmerzauslösung und Schmerzausschaltung.** *Eine pharmakologische Analyse der Kausalmechanismen.* Von Priv. Doz. Dr. Albrecht Fleckenstein, Pharmakologisches Univ. Institut, Heidelberg. VIII, 92 Seiten mit 22 Abb. 1950. Brosch. DM 9,50, Ganzl. DM 11,30.

Band 59 **Die Glaselektrode und ihre Anwendungen.** Von Dr. Ludwig Kratz, Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Landshut. XII, 377 Seiten mit 77 Abb. 1950. Brosch. DM 41,50, Ganzl. DM 44,—.

Band 60 **Die Staublungenerkrankungen.** *Vorträge und Diskussionen der 1. Internationalen Staublungentagung in Münster i. W. vom 19. bis 21. 11. 1949.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität Münster i. W. und Prof. Dr. Hans Gärtner, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität des Saarlandes, Homburg/Saar. XXIV, 338 Seiten mit 139 Abb. 1950. **Vergriffen.**

Band 61 **Die unspezifischen Bluteiweißreaktionen.** *Kolloid-Labilitätsreaktionen im Serum und Plasma als Hilfsmittel zur Krankheitserkennung.* Von Priv.-Doz. Dr. Fritz Heepe, Univ.-Kinderklinik, Göttingen. XVIII, 242 Seiten mit 8 Abb. 1953. Brosch. DM 30,—, Ganzl. DM 32,—.

Band 62 **Einführung in die Ultrarotspektroskopie.** Von Dr. Werner Brügel, Physiker in der BASF, Ludwigshafen. XII, 366 Seiten mit 140 Abb. 1954. Brosch. DM 46,—, Ganzl. DM 49,—.

Band 63 **Die Staublungenerkrankungen, Band 2.** *Vorträge und Diskussionen der 2. Internationalen Staublungentagung in Münster i. W. vom 2.—4. 11. 1953.* Herausgegeben von Prof. Dr. K. W. Jötten, Direktor des Hygienischen Instituts der Universität Münster i. W., Dr. W. Klosterkötter und Priv.-Dozent Dr. G. Pfefferkorn, ebendort. XXXV, 424 Seiten mit 273 Abb. 1954. Brosch. DM 40,—, Ganzl. DM 43,—.

Nächste Bände

Physikalische Gesetzmäßigkeit im Gebiet der Mikrowellen. Von Prof. Dr. Gerhard Klages, Physikalisches Univ.-Institut, Mainz. Etwa VIII, 240 Seiten mit zahlr. Abb. 1954. Brosch. ca. DM 24,—, Ganzl. ca. DM 26,—. **In Vorbereitung.**

Das Flimmerverfahren in Medizin und Psychologie. Von Prof. Dr. H. von Bracken, Direktor des Psychologischen Instituts der Technischen Hochschule Braunschweig. Etwa VIII, 180 Seiten mit 18 Abb. 1955. Brosch. ca. DM 18,—, Ganzl. ca. DM 20,—. **In Vorbereitung.**

Die Reihe wird fortgesetzt.

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT

Dieser Auflage ist ein Prospekt des Verlags Chemie GmbH., Weinheim/Bergstraße, beigefügt. Wir bitten unsere Leser um Beachtung

FILED IN STACKS

Das moderne kolloidchemische Praktikum!

Praktikum der Kolloidchemie
als Einführung in die Arbeitsmethoden

Von Prof. Dr. HEINRICH THIELE

Lehrfach für Kolloidchemie an der Universität Kiel

XII, 277 Seiten mit 112 Abbildungen, 1950, Brosch. DM 16,—, Ganzleinen DM 18,—

Aus den zahlreichen Besprechungen:

Der um die Entwicklung der Kolloid-Literatur seit langem hochverdiente Verlag Th. Steinkopff hat in rühriger Fortsetzung als Einführung in die Arbeitsmethoden der Kolloidik ein weiteres Werk im Umfang von 227 Seiten erscheinen lassen, das 121 Abbildungen aufweist und bei einem Preise von DM 16,— bzw. DM 18,— als wohlfeil anzusprechen ist. Denn die 23 Abschnitte, in die das Buch unterteilt ist, enthalten eine solche Fülle von Wissenswertem gerade für all diejenigen, die im Bereich der praktischen Chemie ihren Lebensinhalt haben, daß dem genannten Praktikum eine weitere Verbreitung zu wünschen ist. **Praktische Chemie**

Das vorliegende Buch ist eine ausgezeichnete Anleitung für das Praktikum, das sich besonders für Studierende der Kolloidchemie eignet. Es bietet einen Querschnitt durch das gesamte Arbeitsgebiet der Kolloidchemie, von den bekannten klassischen Versuchen bis zu den modernsten Methoden für Wissenschaft und Technik. **Kautschuk und Gummi**

Der Verfasser hat in dem vorliegenden Werk eine Anleitung für das kolloidchemische Praktikum gegeben, die aus dem umfangreichen Gebiet eine große Fülle von Versuchen bringt, die mit einfachen Apparaturen und leicht zu beschaffenden Ausgangsmaterialien gut auszuführen sind. **Kunststoffe**

Das Buch ist so geschrieben, daß es den Benützer zu eigener Mitarbeit und zum Mitforschen anzuregen vermag. Darin wie auch in der Leichtfaßlichkeit des Textes, dem 121 gut gelungene lehrreiche Abbildungen beigefügt sind sowie in der vollständigen Berücksichtigung dessen, was die chemische Praxis als wichtigstes Rüstzeug des jungen Chemikers erheischt, liegen im wesentlichen die Vorteile dieses sehr empfehlenswerten und für den Kolloidchemiker geradezu unentbehrlichen Praktikums. **Österreichische Chemiker-Zeitung**

Im ganzen gesehen kann das Praktikum der Kolloidchemie von Thiele als eine wohlgelungene experimentelle Einführung in dieses Gebiet angesehen werden, die jedem Studierenden der Chemie und verwandter Gebiete einen vertieften Einblick in diesen so wichtigen Bereich der chemischen Wissenschaft vermitteln wird. **Chemische Technik**

Das Buch kann allen Studierenden der Chemie empfohlen werden. **Chemiker Zeitung**

Für den Studierenden ist hier ein sehr wertvolles, zum Denken und Nachlesen anregendes Buch gegeben. **Berichte der Deutschen Keramischen Gesellschaft**

So kann das Buch bestens empfohlen werden. Es befriedigt ein vordringliches Bedürfnis im deutschen Schrifttum der Kolloid-Wissenschaft und bietet zahlreiche interessante Versuche besonderer Art. Für eine gute Ausstattung sorgte der Verlag. **Zeitschrift für Elektrochemie**

Das Buch kann besonders auch den agrikulturchemischen Laboratorien empfohlen werden; es gibt auch manche Anregungen für das agrikulturchemische Praktikum. **Zeitschrift für Pflanzenernährung**

Das Buch wird besonders dem Keramiker, dem Glasmann sowie dem Aufbereiter viele Hinweise geben, mittels derer er Vorgänge des praktischen Betriebes zu verstehen, zu verbessern und wissenschaftlich auszuwerten in der Lage ist. **Tonindustrie-Zeitung**

Da, wo es möglich ist, ein kolloidchemisches Praktikum einzurichten, wird man gern auf dieses kleine Werk zurückgreifen. Andere werden viele Versuche, die hier beschrieben werden, in ihren Kurs und ihre Vorlesung aufnehmen wollen, namentlich solche aus dem Gebiet der Adsorption, des Ionenaustauschs und der Grenzflächenreaktionen. **Münchner Medizinische Wochenschrift**

VERLAG VON DR. DIETRICH STEINKOPFF · DARMSTADT